

Nature et comportement de carbocations allyliques cycliques

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par

Jean-Pierre BLAUDSZUN

de

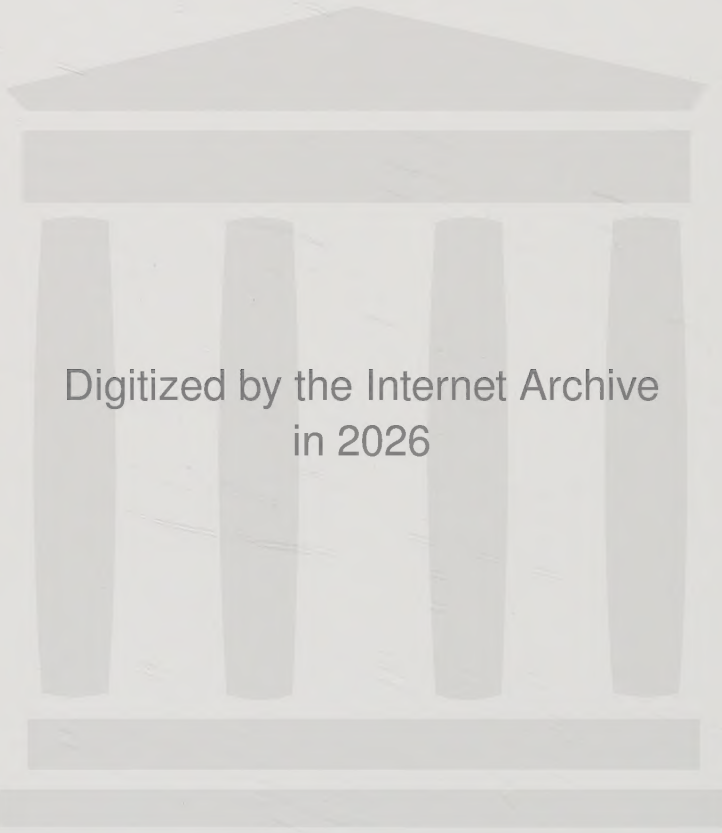
Neuhausen am Rheinfall (SH)

Thèse No 1859

ZÜRICH

Juris Druck + Verlag AG

1978



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545932_0002

Nature et comportement de carbocations allyliques cycliques

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par

Jean-Pierre BLAUDSZUN

de

Neuhausen am Rheinfall (SH)

Thèse No 1859

ZÜRICH

Juris Druck + Verlag AG

1978

La faculté des sciences, sur le préavis de Messieurs C.W. JEFFORD, professeur ordinaire et directeur de thèse, U. BURGER, chargé de cours (Dpt de chimie organique) et P. VOGEL, professeur (Université de Lausanne),

autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

GENÈVE, le 8 mars 19 78

Le Doyen :

Thèse

1859

B. Levrat

Bernard LEVRAT

Les recherches faisant l'objet de la présente thèse ont été effectuées durant les années 1973 à 1977 au Département de Chimie Organique de l'Université de Genève sous la direction du professeur C.W. Jefford.

Je remercie le professeur C.W. Jefford de m'avoir accueilli dans ses laboratoires et de m'avoir suivi avec bienveillance durant la préparation de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi au Dr U. Burger pour l'intérêt qu'il a témoigné à l'égard de ce travail ainsi qu'au Dr M.H. Laffer.

Je remercie également le professeur P. Vogel (Université de Lausanne) d'avoir accepté de juger cette thèse.

Je ne voudrais pas manquer de remercier M. F. Passini de sa contribution à une réalisation efficace des figures et schémas compris dans ce travail.

A ma famille

A mes parents

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
I. - <u>Partie théorique</u>	
<u>Avant-propos</u>	1
1. <u>La synthèse et l'acétolyse des p-tosylates</u> <u>épimères de méthylidène-3 norbornyle-2</u>	2
1.1. <u>Introduction</u>	2
1.2. <u>Résultats</u>	8
1.2.1. Synthèses	8
1.2.2. Acétolyses	13
1.3. <u>Discussion</u>	21
1.3.1. Etudes cinétiques	21
1.3.2. Etude de produits	31
1.3.3. Construction du diagramme de Goering-Schewene	37
1.4. <u>Conclusion</u>	46
2. <u>Dihalogéno-6,6 bicyclo[3,1,0]hexanes et dérivés:</u> <u>Synthèse et étude cinétique du réarrangement</u> <u>thermique cyclopropyle-allyle</u>	49
2.1. <u>Introduction</u>	49
2.2. <u>Résultats</u>	59
2.2.1. Synthèses	59
2.2.2. Etudes cinétiques du réarrangement thermique cyclopropyle-allyle	66
2.3. <u>Discussion</u>	72
2.3.1. Effet de la polarité du solvant sur les vitesses de réarrangement. Choix du paramètre Z	72
2.3.2. Effet de l'halogène sur les vitesses de réarrangement	77
2.3.3. Effet du groupement gem-diméthyle-3,3 sur les vitesses de réarrangement	78
2.4. <u>Conclusion</u>	84
3. <u>La synthèse et la solvolysé de benzoates de</u> <u>cyclobutène-2 yle et méthyl-2 cyclobutène-2 yle</u>	86
3.1. <u>Introduction</u>	86
3.2. <u>Résultats</u>	96
3.2.1. Synthèses	96
3.2.2. Solvolyses	100
3.3. <u>Discussion</u>	104
3.4. <u>Conclusion</u>	106

II. -	<u>Partie expérimentale</u>	
1.	<u>Généralités</u>	108
2.	<u>La synthèse et l'acétolyse des p-tosylates épimères de méthylidène-3 norbornyle-2</u>	110
2.1.	<u>Synthèse des substrats</u>	110
2.1.1.	Méthylidène-3 <u>exo</u> -norbornanol-2	110
2.1.2.	Méthylidène-3 <u>endo</u> -norbornanol-2	111
2.1.3.	Hydroxyméthyl-2 norbornène-2	113
2.1.4.	Méthylidène-3 <u>exo</u> -p-toluènesulfonyloxy-2 norbornane	114
2.1.5.	Méthylidène-3 <u>endo</u> -p-toluènesulfonyloxy-2 norbornane	115
2.1.6.	p-toluènesulfonyloxyméthyl-2 norbornène-2. Tentatives de préparation	116
2.1.7.	Méthylidène-3 <u>exo</u> -acétyloxy-2 norbornane	117
2.1.8.	Méthylidène-3 <u>endo</u> -acétyloxy-2 norbornane	118
2.1.9.	Acétyloxyméthyl-2 norbornène-2	119
2.2	<u>Etudes cinétiques</u>	119
2.2.1.	Réactifs et solvants	119
2.2.2.	Mesure des vitesses de réaction	121
2.2.3.	Etude de la distribution des produits	123
2.2.4.	Equilibration des alcools et de l'énone correspondante	124
2.2.5.	Etude de la stabilité des acétates sous les conditions d'acétolyse	124
3.	<u>Dihalogéno-6,6 bicyclo[3,1,0]hexanes et dérivés : Synthèse et étude cinétique du réarrangement thermique cyclopropyle-allyle</u>	126
3.1.	<u>Synthèse des dihalogéno-6,6 bicyclo [3,1,0]hexanes</u>	126
3.1.1.	Dichloro-6,6 bicyclo[3,1,0]hexane	126
3.1.2.	Dibromo-6,6 bicyclo[3,1,0]hexane	127
3.2.	<u>Synthèse des dihalogéno-6,6 diméthyl-3,3 bicyclo[3,1,0]hexanes</u>	128
3.2.1.	Carbamyl-5 cyano-3 imino-6 diméthyl-4,4 pipéridone-2	128
3.2.2.	Acide diméthyl-3,3 glutarique	129
3.2.3.	Diméthyl-3,3 glutarate de diméthyle	130

3.2.4.	Hydroxy-2 diméthyl-4,4 cyclopentanone	130
	Diméthyl-4,4 bis-triméthylsiloxo-1,2 cyclopentène	132
	Hydroxy-2 diméthyl-4,4 cyclopentanone	133
3.2.5.	Dihydroxy-1,2 diméthyl-4,4 cyclopentane	133
3.2.6.	Dichloro-1,2 diméthyl-4,4 cyclopentane	134
3.2.7.	Diméthyl-4,4 cyclopentène	135
3.2.8.	Dichloro-6,6 diméthyl-3,3 bicyclo[3,1,0] hexane	136
3.2.9.	Dibromo-6,6 diméthyl-3,3 bicyclo[3,1,0] hexane	137
3.3.	<u>Etudes cinétiques</u>	138
3.3.1.	Purification des solvants	138
3.3.2.	Mesures cinétiques	138
3.3.2.1.	Obtention et traitement des données	138
3.3.2.2.	Technique de mesure	140
3.3.2.3.	Etude des produits d'ouverture	141
4.	<u>La synthèse et la solvolysé de benzoates de cyclobutène-2 yle et méthyl-2 cyclobutène-2 yle</u>	142
4.1.	<u>Synthèse du dinitro-(3,5) benzoyloxy-1 méthyl-2 cyclobutène-2</u>	142
4.1.1.	p-toluènesulfonylhydrazone de la cyclopropylméthylcétone	142
4.1.2.	Méthyl-1 cyclobutène	142
4.1.3.	Hydroxy-1 méthyl-2 cyclobutène-2 (+ hydroxy-1 méthyl-1 cyclobutène-2)	143
4.1.4.	Dinitro-(3,5) benzoyloxy-1 méthyl-2 cyclobutène-2	144
4.2.	<u>Synthèse du dinitro-3,5 benzoyloxy-1 cyclobutène-2</u>	145
4.2.1.	Synthèse du cyclobutène	145
4.2.1.1.	A partir de la p-toluènesulfonylhydrazone du cyclopropanecarboxaldéhyde	145
4.2.1.2.	A partir du cyclo-octatétraène	147
4.2.1.3.	A partir de l'acide cyclobutanecarboxylique	147
4.2.2.	Hydroperoxy-1 cyclobutène-2	148
4.2.3.	Hydroxy-1 cyclobutène-2	149
4.2.4.	Dinitro-(3,5) benzoyloxy-1 cyclobutène-2	150

	<u>page</u>
4.3. <u>Solvolyses</u>	150
4.3.1. Solvants	150
4.3.2. Mesure des vitesses de réactions	151
5. Summary	152

I. - Partie théorique

Avant-propos

Les recherches dont les résultats figurent et sont discutés dans les pages qui suivent traitent de la synthèse et de la réactivité de précurseurs monocycliques et bicycliques donnant lieu à la formation de carbocations allyliques.

Toutefois, la géométrie moléculaire de ces précurseurs est telle que ces cations allyliques, a priori hypothétiques, sont essentiellement en compétition avec la formation de cations de structure différente.

Ces études ont donc vérifié le caractère allylique et ont tenté de déterminer la nature électronique propre de ces carbocations.

1. - La synthèse et l'acétolyse des p-tosylates épimères de méthylidène-3 norbornyle-2

1.1. - Introduction

Il est de notoriété que le cation norbornyle-2 occupe une place de choix dans la chimie des carbocations tellement la connaissance de sa nature a stimulé la recherche et soulevé de controverses¹⁻⁸⁾. Depuis les études fondamentales de Winstein et Trifan⁹⁾, il est connu que la solvolysé d'une majorité d'esters exo- et endo-norbornyle-2¹⁻⁸⁾ donne lieu à un rapport des constantes de vitesses $k_{\text{exo}} / k_{\text{endo}}$ élevé ($10^2 - 10^6$) et à une capture exo de l'intermédiaire cationique ($\geq 98 \%$).

Ces deux résultats expérimentaux ont donné naissance à deux interprétations opposées de la structure du cation norbornyle-2.

-
- 1) G.D. Sargent, Quart.Rev., 20, 301 (1966) et références citées.
 - 2) G.D. Sargent, dans "Carbonium Ions", édit. G.A. Olah et P.v.R. Schleyer, vol. III, p. 1099, Interscience Publishers New York (1972) et références citées.
 - 3) G.E. Gream, Rev.Pure and Appl.Chem., 16, 25 (1966) et références citées.
 - 4) H.C. Brown, Chem. in Britain, 2, 199 (1966); Acc.Chem.Res., 6, 377 (1973); Tetrahedron, 32, 179 (1976) et références citées dans ces revues.
 - 5) H.C. Brown, The Non Classical Ion Problem, Plenum Press, New York and London (1977).
 - 6) G.A. Olah, Acc.Chem.Res., 9, 41 (1976).
 - 7) D. Bethell et V. Gold, "Carbonium Ions, an Introduction", Academic Press, London and New York (1967).
 - 8) W.J. le Noble, Highlights of Organic Chemistry, M. Dekker, New York (1974).
 - 9) S. Winstein et D. Trifan, J.Amer.Chem.Soc., 74, 1147, 1154 (1952).

Selon Winstein, la solvolysé de l'ester exo-norbornyle-2 est assistée anchimériquement par la liaison σ C(6)-C(1). On aboutit à la formation d'un cation norbornyle-2 "non classique" où la charge positive est délocalisée sur les carbones C(6)-C(1)-C(2) par l'intermédiaire de deux électrons reliant les trois centres (Fig. 1 a). La solvolysé de l'ester endo-norbornyle-2 est "normale" et le cation "classique" formé initialement se réarrange ensuite dans le cation mésomère.

Selon Brown, c'est la solvolysé de l'ester exo-norbornyle-2 qui est "normale" et c'est l'ionisation de l'épimère endo-norbornyle-2 qui se voit stériquement empêchée. Le cation norbornyle-2 ainsi formé est "classique" et peut se réarranger rapidement en son antipode par une transposition -1,2 de Wagner-Meerwein (Fig. 1 b).

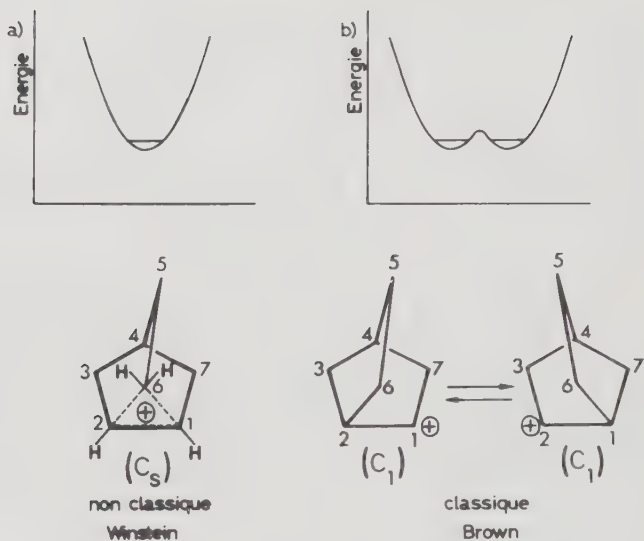


Fig. 1 - Profil d'énergie¹⁰⁾ qualitatif pour les cations norbornyle-2 "non classique" de Winstein a) et "classique" de Brown b).

10) Voir p.ex. : F.K. Fong, J.Amer.Chem.Soc., 96, 7638 (1974); W.J. le Noble, Chimia, 32, 31 (1978).

L'introduction en C(3) d'un substituant à action conjugative comme un groupe exo-méthylidène^{11,16)} ou spiro-cyclopropyle^{12,15)} abaisse considérablement le rapport de vitesse $k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}}$ ($\sim 2-4$) des esters norbornyle-2 (Fig. 2).

La stéréospécificité exo de la capture du nucléophile est censée demeurer¹²⁻¹⁴⁾.

De leur côté, Lenoir et al.^{15,16)}, par une substitution analogue en C(3) du squelette norbornanique, observent aussi une diminution du rapport de vitesse $k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}}$ dans la série des esters benzo-5,6 norbornène-5 yle secondaire (Fig. 2). Par contre, la stéréospécificité exo de la capture du solvant est perdue, en vertu de quoi ces auteurs émettent une critique aux observations faites lors des études antérieures¹²⁻¹⁴⁾.

Il a pu être montré^{4,5)} qu'il existe une corrélation entre les constantes de vitesse $k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}}$ et la distribution exo/endo des produits dans la solvolysé des systèmes épimères norbornyle-2 secondaires et tertiaires. Ce fait d'expérience

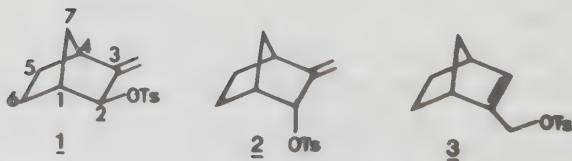
-
- 11) C.F. Wilcox Jr. et R.G. Jesaitis, Chem.Comm., 1046 (1967).
 - 12) C.F. Wilcox Jr. et R.G. Jesaitis, Tetrahedron Lett., 2567 (1967).
 - 13) C.W. Jefford et W. Wojnarowski, Chem.Comm., 129 (1968).
 - 14) C.W. Jefford et W. Wojnarowski, Helv.Chim.Acta, 53, 1194 (1970).
 - 15) D. Lenoir, P.v.R. Schleyer et J. Ipaktschi, Liebigs Ann.Chem., 750, 28 (1971).
 - 16) J. Ipaktschi, M.N. Iqbal et D. Lenoir, Chem.Ber., 107, 1126 (1974).

suggère la formation d'un carbocation intermédiaire norbornyle-2 identique ("non classique" ou "classique") à partir des épimères de configuration exo et endo.

L'introduction des substituants méthylidène (isopropylidène) et spiro-cyclopropanique en C(3) du cation norbornyle-2 devrait alors contribuer plus fortement encore à l'obtention d'un intermédiaire de même type lors de la solvolysé de ces systèmes épimériques. Les observations faites à ce sujet par Lenoir et al.^{15,16)} confirment bien ce point.

La continuation de l'étude de la nature et de la réactivité du cation méthylidène-3 norbornyle-2 était donc désirable de ce point de vue. Pour cela, nous avons examiné, d'une part, la distribution des produits obtenue lors de l'acétolysé des p-tosylates épimériques de méthylidène-3 norbornyle-2 1 et 2 et, d'autre part, nous avons entrepris une étude cinétique complète. Nous avons également tenté la synthèse et l'acétolysé du p-tosyloxyméthyl-2 norbornène-2 3, précurseur allylique primaire en vue d'un accès indépendant au cation en question (Schéma 1).

Schéma 1



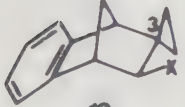
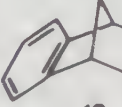
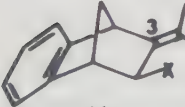
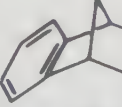
		X	$k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}}$	Solvant	Réf.
		OTs	280	HOAc	29
<u>4</u>	<u>5</u>				
		ODNB	2,8	Acétone aq. 70%	12
<u>6</u>	<u>7</u>				
		ODNB	3,1	Acétone aq. 70%	11
<u>8</u>	<u>9</u>				
		OTs	6400	EtOH	F) p.18
<u>10</u>	<u>11</u>				
		OTs	12,2	Acétone aq. 80%	15
<u>12</u>	<u>13</u>				
		ODNB	8,9	Dioxanne aq. 90%	16
<u>14</u>	<u>15</u>				

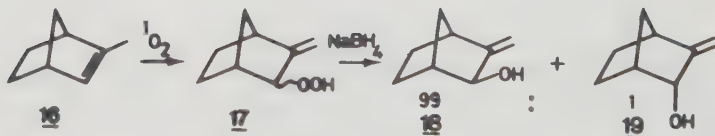
Fig. 2 - Quelques valeurs typiques de rapports de vitesse de solvolysse $k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}}$ de divers systèmes épimères secondaires norbornyle-2.

1.2. - Résultats

1.2.1. - Synthèses

a) Le méthylidène-3 exo-norbornanol-2 18 a été préparé par photo-oxydation^{17,18)} stéréosélective du méthyl-2 norbornène-2^{19,21)} 16 à l'aide d'oxygène singulet. Les hydroperoxydes allyliques 17 résultants sont réduits²⁰⁾ par du borohydrure de sodium. Les alcools exo 18 et endo 19 se forment dans la proportion exo / endo de 99/1 avec un rendement global de 65 %. L'épimère exo 18 est obtenu pur par chromatographie en phase vapeur (Schéma 2).

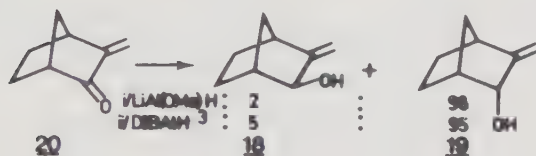
Schéma 2



-
- 17) C.W. Jefford, M.H. Laffer et A.F. Boschung, J.Amer.Chem.Soc., 94, 8904 (1972); Chimia, 26, 653 (1972).
 18) C.W. Jefford et A.F. Boschung, Helv.Chim.Acta, 57, 2242 (1974).
 19) C.W. Jefford, S. Mahajan, J. Waslyn et B. Waegell, J.Amer.Chem.Soc., 87, 2183 (1965).
 20) J.A. Sousa et A.L. Bluhm, J.Org.Chem., 25, 108 (1960).
 21) S. Bank, C.A. Rowe Jr., A. Schriesheim et C.A. Naslund, J.Amer.Chem.Soc., 89, 6897 (1967).

b) Le méthylidène-3 endo-norbornanol-2 19 a été obtenu par la réduction stéréosélective de la méthylidène-3 norbornanone-2 20 à l'aide de triméthoxyhydrure de lithium et d'aluminium²²⁾. La réaction fournit un mélange de 18 et 19 avec un rendement de 60-70 % dans la proportion exo / endo de 2/98. L'épimère endo 19 est purifié par chromatographie en phase vapeur (Schéma 3). L'alcool endo 19 peut alternativement être préparé par réduction de 20 à l'aide d'hydrure de di-isobutylaluminium²³⁾. On obtient un mélange ~ 5/95 des alcools exo / endo 18/19 avec un rendement de 60 %. La moindre stéréosélectivité de ce réactif est toutefois largement compensée par le fait qu'il est un produit commercial.

Schéma 3

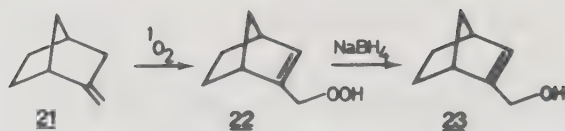


c) L'hydroxyméthyl-2 norbornène-2 23 a été obtenu selon le schéma de synthèse qui figure plus bas. Le méthylidène-2 norbornane 21 est soumis à la photo-oxydation avec l'oxygène singulet^{17,18)} pour fournir l'hydroperoxyde allylique 22. La réduction par le borohydrure de sodium donne l'alcool allylique primaire 23 avec un rendement global de 58 % (Schéma 4).

22) H.C. Brown et H.R. Deck, J.Amer.Chem.Soc., **87**, 5620 (1965).

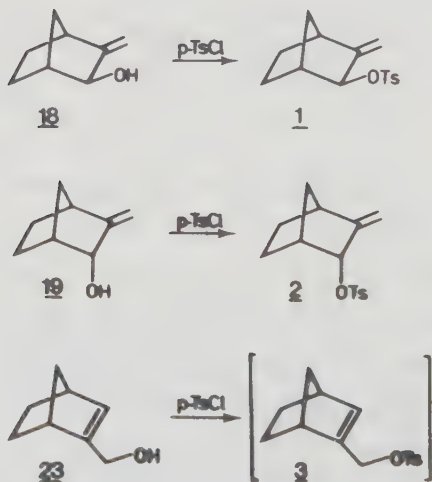
23) K.E. Wilson, R.T. Seidner et S. Masamune, Chem.Commun., 213 (1970).

Schéma 4



d) Les alcools 18 et 19 ont été convertis selon Tipson²⁴ en leurs p-tosylates 1 et 2 par traitement avec du chlorure de p-toluènesulfonyl dans de la pyridine anhydre. Les p-tosylates 1 et 2 sont des solides cristallins incolores obtenus, après recristallisation, avec un rendement de 50-75 % (Schéma 5; Fig. 3).

Schéma 5



24) R.S. Tipson, J. Org. Chem., 9, 235 (1944).

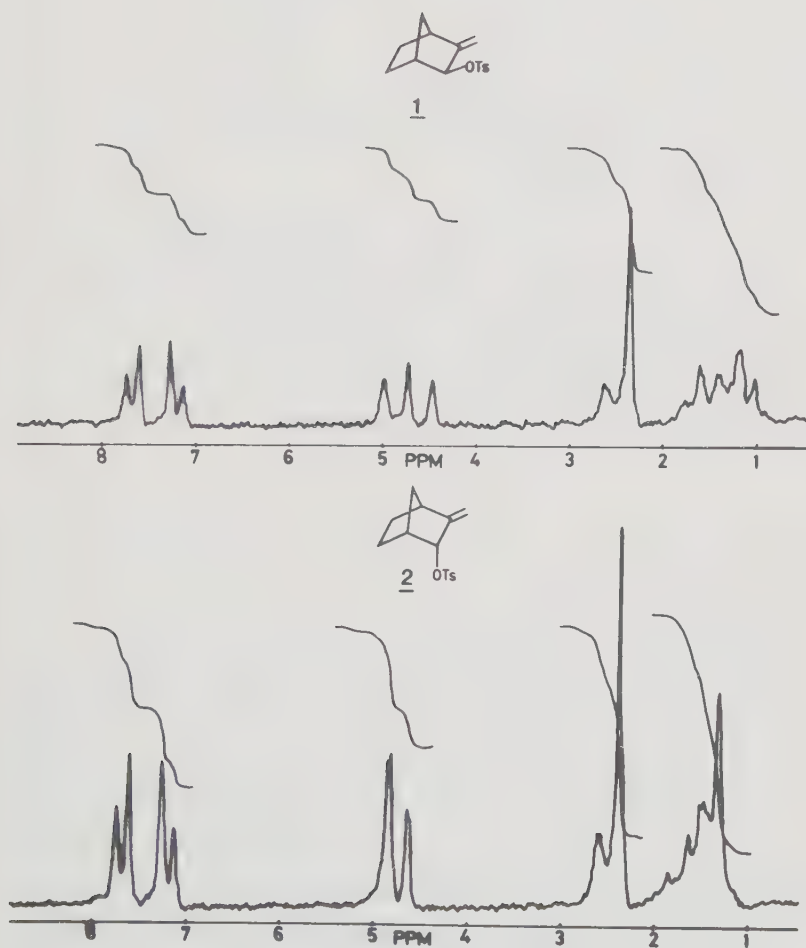


Fig. 3 - Spectres de ^1H -rmn à 60 MHz des p-tosylates épimères de méthylidène-3 norbornyle-2 1 et 2 dans le CCl_4 .

Le p-toluènesulfonate 3 n'a pas pu être préparé par la méthode de Tipson²⁴⁾. Des modifications notables de quantités de réactifs et temps de réactions ont abouti à un résultat négatif. Il semblerait que l'ester soit extrêmement instable car le produit brut recueilli, souvent gommeux, ne consistait pas en matériel utilisable. Du reste, tous nos efforts pour isoler le p-tosylate 3 sont restés vains. L'application de différentes méthodes courantes²⁵⁻²⁷⁾ a mené invariablement à une décomposition du matériel.

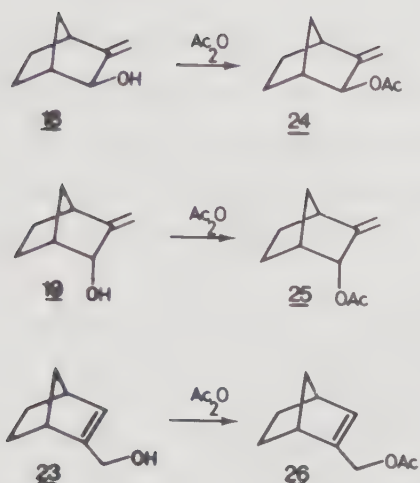
e) Les alcools 18, 19 et 23 ont été convertis finalement en leurs acétates respectifs par traitement avec de l'anhydride acétique dans un excès de pyridine anhydre. Les acétates 24, 25 et 26 sont obtenus, après microdistillation, avec un rendement de 80-90 % (Schéma 6).

25) R.M. Coates et J.P. Chen, Tetrahedron Lett., 2705 (1969).

26) J.K. Kochi et G.S. Hammond, J.Amer.Chem.Soc., 75, 3443 (1953).

27) F. Drahowzal et D. Klamann, Monatsh.Chem., 82, 452 (1951).

Schéma 6



1.2.2. - Acétolyses

Les deux p-toluènesulfonates 1 et 2 ont été solvolysés dans de l'acide acétique glacial purifié contenant de l'acétate de sodium. Les vitesses de réaction ont été suivies à trois températures, essentiellement selon la technique de Winstein²⁸⁾, par titration de l'acide libéré. Elles ont conduit à la détermination des constantes de vitesse titrimétriques apparentes de 1^{er} ordre (K_t) ainsi que des paramètres d'activation ($\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$) qui en découlent (Tableau I). En plus,

28) S. Winstein, E. Grunwald et L.L. Ingraham, J.Amer.Chem.Soc., 70, 821 (1948).

une étude cinétique "d'effet de sel" a été effectuée, par introduction de perchlorate de lithium en concentrations croissantes dans le milieu d'acétolyse. Les constantes de vitesse titrimétriques d'acétolyse en présence de sel ont été déterminées à une seule température selon la même technique que plus haut. Les valeurs observées et extrapolées des constantes sont regroupées dans le Tableau II.

a) Le rapport des constantes de vitesse titrimétriques $k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}}$ d'acétolyse de 1 et 2 est de 3,9 à 25°. Le rapport $k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}}$ est donc considérablement abaissé par rapport à celui trouvé pour l'acétolyse du système parent exo-et endo-norbornyle-2²⁹) 4 et 5 à 25° ($k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}}$: 280) et se rapproche manifestement des rapports trouvés pour les solvolyses des esters de spirocyclopropyle-3 norbornyle-2¹²) 6 et 7 (2,8) de spirocyclopropyle-3 benzo-5,6 norbornyle-2¹⁵) 12 et 13 (12,2) ainsi que d'isopropylidène-3 benzo-5,6 norbornyle-2¹⁶) 14 et 15 (8,9) (Tableau I; voir aussi le rapport $k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}}$ (6400) du système benzo-5,6 norbornyle-2 parent 10 et 11).

Dans tous ces cas, la faible valeur du rapport $k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}}$ semble s'expliquer le mieux par l'action conjugative des groupements voisins en C(3) sur le centre cationique en C(2) de ces systèmes.

29) P.v.R. Schleyer, M.M. Donaldson et W.E. Watts, J.Amer.Chem.Soc., 87, 375 (1965).

b) L'introduction dans le milieu d'acétolyse de 1 et 2 de perchlorate de lithium (LiClO_4) en concentrations croissantes (0,02, 0,03 et 0,04 M) provoque une augmentation linéaire de la valeur de la constante de vitesse de 1^{er} ordre (k_t) dans le domaine indiqué des concentrations en LiClO_4 (Tableau IIa et Fig. 4a et b). De la pente des droites de régression obtenues ($r = 0,998$ pour 1, $r = 0,994$ pour 2), on évalue la grandeur du paramètre $\underline{b}$ tiré de l'équation des droites :

$$k_t = k_t^0 (1 + b[\text{LiClO}_4]) \quad \text{et} \quad k_t = k_{\text{ext}}^0 (1 + b[\text{LiClO}_4])$$

Les valeurs de $\underline{b}$ qui sont de 21,9 pour l'acétolyse de 1 et 13,6 pour 2 à 35,2° expriment la variation en % de k_t pour une variation 0,01 M de la concentration en LiClO_4 (Tabl. IIb).

L'extrapolation à concentration zéro en LiClO_4 donne une valeur de la constante de vitesse titrimétrique d'acétolyse de 1 (k_{ext}^0) plus grande que la valeur de k_t (k_t^0) trouvée en absence de sel (Fig. 4a; $k_{\text{ext}}^0 / k_t^0 = 1,4$ à 35,2°). Pour l'acétolyse de 2 à 35,2° on trouve $k_{\text{ext}}^0 / k_t^0 = 1,0$ (Fig. 4b). Il ressort de ces résultats que 1 manifeste un effet de sel "spécial" dans l'acétolyse alors que 2 ne présente qu'un effet de sel "normal" (voir la discussion). La valeur de $[\text{LiClO}_4]_{\frac{1}{2}}$ qui correspond à la demi-somme de $k_{\text{ext}}^0 + k_t^0$ (Fig. 4a) est $\simeq 10^{-3}$ M.

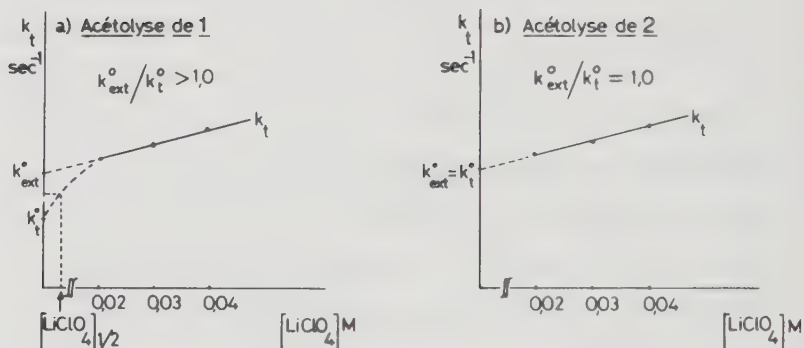


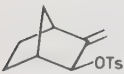
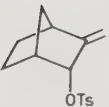
Fig. 4 - Effets de LiClO_4 sur l'acétolyse de 1 a) et de 2 b).

c) Les solvolyses respectives de 1 et 2 dans l'acide acétique contenant de l'acétate de sodium (0,04 M) donnent, après 10 durées de demi-vie à 70° , une distribution très semblable d'acétates allyliques identifiés comme 24, 25 et 26 (chromatographie en phase vapeur (CPV) : comparaison des temps de rétention [après réduction de chaque mélange par LiAlH_4 dans le mélange correspondant d'alcools] avec ceux d'échantillons authentiques sur deux colonnes de polarité différente, technique d'accroissement sélectif des pics par introduction ultérieure d'un échantillon donné dans le mélange de réaction). Les pourcentages obtenus sont reportés dans le Tableau III. Des réactions de contrôle montrent que les acétates allyliques 24, 25 et 26 sont stables sous les conditions d'acétolyse.

d) L'équilibration³⁰⁾ individuelle de chaque alcool allylique 18 et 19 à l'aide d'isopropylate d'aluminium dans l'isopropanol en présence d'acétone à 80° fournit, à l'équilibre, un mélange 57,5/42,5 ($\pm 2,5$) de 18 et 19. La réduction de Meerwein-Ponndorf de la méthylidène-3 norbornanone-2 20 donne le même mélange de 18 et 19. Ceci correspond à une stabilisation de l'état fondamental de 18 par rapport à celui de 19 de 0,18 kcal/mole (ΔG^0) à 25°.

30) C.F. Wilcox Jr., M. Sexton et M.F. Wilcox, J.Org.Chem., 28, 1079 (1963).

Tableau I - Résultats cinétiques de la solvolysé de 1 et 2 ainsi que de composés apparentés

Composé	Solvant	Temp. (°C) ± 0,1°	k _t (sec ⁻¹)	ΔG [‡] (Kcal / mole)	ΔH [‡] (Kcal / mole)	ΔS [‡] (u.e.)	k _{exo} / k _{endo}
 <u>1 a)</u>	HOAc ^{b)}	27,45	1,46(±0,04)×10 ⁻⁴				
		27,60	1,71(±0,04)×10 ⁻⁴				
		35,15	3,40(±0,05)×10 ⁻⁴				
		35,20	3,12(±0,04)×10 ⁻⁴				
		42,10	7,79(±0,06)×10 ⁻⁴				
		42,15	7,21(±0,08)×10 ⁻⁴				
		25,00 ^(c)	<u>1,21×10⁻⁴</u>	22,3	19,2	-10,1	<u>3,9</u>
 <u>2 a)</u>	HOAc ^{b)}	35,30	0,91(±0,03)×10 ⁻⁴				
		35,40	0,89(±0,03)×10 ⁻⁴				
		42,50	2,15(±0,02)×10 ⁻⁴				
		42,55	2,12(±0,02)×10 ⁻⁴				
		50,05	4,02(±0,05)×10 ⁻⁴				
		50,05	4,35(±0,08)×10 ⁻⁴				
		25,00 ^(c)	<u>0,31×10⁻⁴</u>	23,1	20,1	- 9,9	
<u>4 d)</u>	HOAc	25,00	0,23×10 ⁻⁴		21,6	- 7,2	<u>280</u>
<u>5 d)</u>	HOAc	25,00	8,28×10 ⁻⁸		25,8	- 4,4	
<u>6 e)</u>	Acétone aq. 70 %	100,0	2,78×10 ⁻⁵		27,7	- 5,7	<u>2,8</u>
<u>7 e)</u>	Acétone aq. 70 %	100,0	1,07×10 ⁻⁵		25,1	-14,0	
<u>10 f)</u>	Ethanol	25,00	4,94×10 ⁻⁷		25,0	- 3,5	<u>6400</u>
<u>11 f)</u>	Ethanol	25,00	8,11×10 ⁻¹¹		26,5	-15,9	
<u>12 g)</u>	Acétone aq. 80 %	25,00	6,76×10 ⁻⁴		22,2	+ 1,5	<u>12,2</u>
<u>13 g)</u>	Acétone aq. 80 %	25,00	5,57×10 ⁻⁵		22,0	- 4,3	
<u>14 h)</u>	Dioxanne aq. 90 %	25,00	4,93×10 ⁻⁸		16,6	-36,3	<u>8,9</u>
<u>15 h)</u>	Dioxanne aq. 90 %	25,00	5,51×10 ⁻⁹		17,0	-39,2	

- a) Concentration initiale : 0,01M; b) contenant NaOAc, 0,02M;
c) calculé à partir des valeurs aux autres températures;
d) voir réf. 29; e) voir réf. 12; f) H.C. Brown et G.L. Tritle,
J.Amer.Chem.Soc., 88, 1321 (1966); g) voir réf. 15; h) voir réf. 16.

Tableau IIa -

Résultats cinétiques de l'acétolyse ^{a)}
de 1 et 2 en présence de LiClO_4

Composé ^{b)}	LiClO_4 [M]	Temp. ($^{\circ}\text{C}$) $\pm 0,1^{\circ}$	k_t (sec^{-1})
 <u>1</u>	(0,02M)	35,20	$6,60(\pm 0,19) \times 10^{-4}$
	(0,03M)	35,20	$7,62(\pm 0,10) \times 10^{-4}$
	(0,04M)	35,15	$8,61(\pm 0,18) \times 10^{-4}$
 <u>2</u>	(0,02M)	35,20	$1,18(\pm 0,10) \times 10^{-4}$
	(0,03M)	35,25	$1,28(\pm 0,11) \times 10^{-4}$
	(0,04M)	35,20	$1,43(\pm 0,09) \times 10^{-4}$

a) AcOH contenant NaOAc (0,02M)

b) Concentration initiale de 1 et 2 : 0,01M

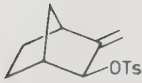
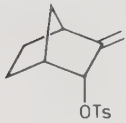
Tableau IIb -

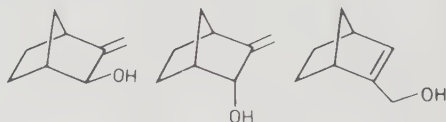
Effets de sel dans l'acétolyse
de 1 et 2 dus à LiClO_4 à $35,2^{\circ}$

Composé	k_{ext}° (sec^{-1})	k_t° (sec^{-1})	$k_{\text{ext}}^{\circ}/k_t^{\circ}$	b (%)	$[\text{LiClO}_4]_{\frac{1}{2}}$ M
 <u>1</u>	$4,59 \times 10^{-4}$	$3,25 \times 10^{-4}$	1,4	21,9	$\approx 1 \times 10^{-3}$
 <u>2</u>	$0,92 \times 10^{-4}$	$0,91 \times 10^{-4}$	1,0	13,6	-

Tableau III -

Distribution des produits lors
de l'acétolyse ^{a)} de 1 et 2

Composé ^{b)}	Temp. (°C)	Durée (t)	% <u>18</u> ^{c,d)}	% <u>19</u> ^{c,d)}	% <u>23</u> ^{c,a)}	exo/ endo
 <u>1</u>	70	10 $\tau_{\frac{1}{2}}$ ^{e)}	84,5	3,4	12,1	25
			87,8 ^{f)}	2,3 ^{f)}	9,9 ^{f)}	38 ^{f)}
 <u>2</u>	70	10 $\tau_{\frac{1}{2}}$ ^{e)}	85,9	1,9	12,2	45
			89,9 ^{f)}	1,5 ^{f)}	8,8 ^{f)}	59 ^{f)}



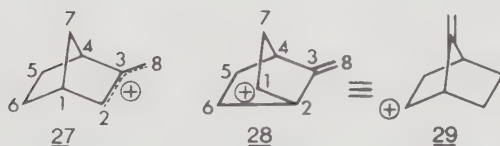
- a) HOAc contenant NaOAc (0,04M). b) Concentration initiale $\sim 0,03$
c) Après réduction des acétates par $\text{LiAlH}_4/\text{Et}_2\text{O}$ en alcools correspondants.
d) Pourcentage déterminé par CPV (FFAP 9%, Chr. W. 110°) à l'aide d'un standard interne et des rapports R des facteurs de réponse des a
e) $\tau_{\frac{1}{2}} = 1$ durée de demi-vie.
f) Valeurs trouvées par Jefford et al. ⁴²⁾.

1.3. - Discussion

1.3.1. - Etudes cinétiques

Le rapport des vitesses $k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}}$ de 3,9 à 25° dans le système méthylidène-3 norbornyle-2 est sans doute le résultat de l'action mésomère de la double liaison exocyclique en C(3) sur le centre cationique en C(2). Il y a donc bon accord pour que le cation méthylidène-3 norbornyle-2 soit stabilisé sous sa forme allylique et qu'il intervienne comme intermédiaire commun dans l'acétolyse de 1 et 2 (Schéma 7, 27).

Schéma 7



Une transposition-1,2 de Wagner-Meerwein de la liaison σ C(6)-C(1) dans 27 aboutirait à la formation d'un cation homo-allylique 28 ou cation méthylidène-7 norbornyle-2 29 (Schéma 7). Il est toutefois raisonnable de penser que la stabilisation de cette dernière espèce chargée est moins bonne et qu'une stabilisation

par conjugaison Π est largement favorisée dans le cation méthylidène-3 norbornyle-2. D'ailleurs, le fait que seuls des acétates allyliques se forment au cours de la solvolysé de 1 et 2 exclut l'intervention du carbocation homo-allylique 29 (Schéma 7).

Du fait de l'influence dominante de la résonance allylique dans le cation méthylidène-3 norbornyle-2, il semble difficile d'attribuer la faible différence de réactivité $k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}}$ des deux épimères 1 et 2 à un effet électronique pur. En conséquence, un facteur stéréochimique doit être actif et expliquer la faible différence des valeurs des constantes de vitesse d'acétolyse (k_t) de 1 et 2.

Des faibles rapports de vitesse de l'ordre de 5 à 10 pour un échange d'hydrogène ont été interprétés sur la base d'effets de torsion^{31,32)} dans le cas de la protonation exo et endo de l'anion norbornène-2 olate-2³¹⁾. La différence d'énergie prédite³²⁾ entre les conformations éthane décalée (résultat de l'attaque exo) et éclipsée (résultat de l'attaque endo) autour de l'angle dièdre H-C-C-H concerné par l'attaque du proton est de 0,714 kcal/mole. Ceci correspond à un rapport de vitesse exo/endo de protonation de 3,3 à 25°. Toutefois Tidwell et al.^{33,34)}, par une étude de réactions d'échange

31) P.v.R. Schleyer, J.Amer.Chem.Soc., 89, 699, 701 (1967).

32) Voir réf. 2, p. 1125.

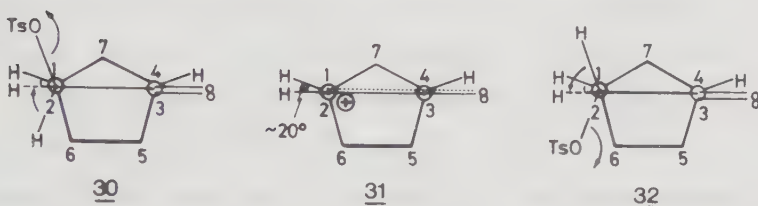
33) S.P. Jindal, S.S. Sohoni et T.T. Tidwell, Tetrahedron Lett., 779 (1971).

34) S.P. Jindal et T.T. Tidwell, ibid., 783 (1971).

d'hydrogène sur des norbornanones diversement substituées, concluent que l'effet de torsion a une influence indéterminée dans ces cas.

Néanmoins, un effet de torsion³¹⁾ explique le mieux la différence de réactivité solvolytique de 3,9 à 25° des deux épimères de notre système. Si l'on considère un modèle de Dreiding du cation méthylidène-3 norbornyle-2, on constate qu'il existe un angle dièdre de $\sim 20^\circ$ entre C(2)-H et C(1)-H. (Schéma 8, 31.)

Schéma 8



Le processus d'ionisation du groupement p-tosylate (OTs) va provoquer pour les deux épimères exo et endo 1 et 2 une ré-hybridation du centre C(2) de sp^3 en sp^2 et par conséquent un mouvement de la liaison C(2)-H. Le mouvement de la liaison C(2)-H se fait avec une même amplitude dans le sens exo pour l'ionisation de 1 et dans le sens endo pour l'ionisation de 2. Toutefois, comme le montrent les représentations de Newman du schéma 8, ce mouvement se fait obligatoirement par une interaction d'éclipsage des liaisons C(2)-H et C(1)-H (effet

de torsion défavorable) pour le processus d'ionisation du p-tosylate endo 2 (schéma 8, 32), ce qui n'est pas le cas lors du processus d'ionisation de l'épimère exo 1 (schéma 8, 30).

Au rapport $k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}}$ de 3,9 à 25° correspond une différence d'énergie d'activation ($\Delta G^\ddagger$) de 0,81 kcal/mole à 25°. Si l'on tient compte de la différence de stabilité des deux alcools allyliques 18 et 19 dans les états fondamentaux qui est de 0,18 kcal/mole (ΔG^0) à 25°, la différence d'énergie dans les états de transition d'acétolyse ($\Delta\Delta G^\ddagger$) est de ≈ 1 kcal/mole à 25° en faveur de l'épimère exo. La valeur de $\Delta\Delta G^\ddagger$ repose donc à raison de 80 % sur un effet cinétique et 20 % sur un effet d'énergie dans les états fondamentaux. Une considération des valeurs observées pour les paramètres d'activation montre que la variation d'entropie $\Delta S^\ddagger$ est pratiquement identique pour l'acétolyse des deux esters épimères 1 et 2. La différence de réactivité est donc due à la seule différence des termes enthalpiques $\Delta H^\ddagger$ (Tableau I).

Selon Winstein et al.³⁵⁻³⁷⁾, le schéma de solvolyse (acétolyse) d'un composé RX I peut impliquer (en principe) trois variétés du carbocation intermédiaire. Ceci est montré dans la figure suivante où ces variétés II, III et IV représentent des étapes progressives d'ionisation-dissociation de RX I (Fig. 5).

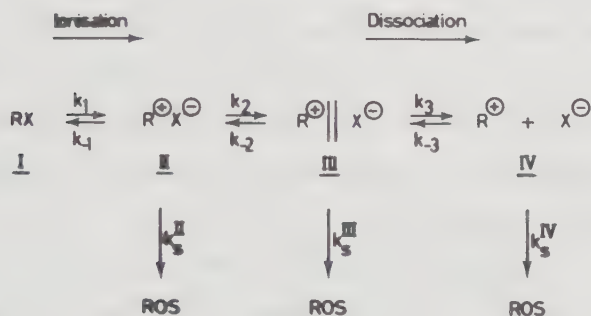


Fig. 5 - Schéma général de solvolyse (acétolyse) d'un ester RX selon Winstein et al.³⁵⁻³⁷⁾

-
- 35) S. Winstein, E. Clippinger, A.H. Fainberg et G.C. Robinson, Chem.Ind., 664 (1954); J.Amer.Chem.Soc., 76, 2597 (1954).
- 36) S. Winstein, E. Clippinger, A.H. Fainberg, R. Heck et G.C. Robinson, J.Amer.Chem.Soc., 78, 328 (1956).
- 37) S. Winstein et G.C. Robinson, ibid., 80, 169 (1958); voir aussi : J.A. Berson dans "Molecular Rearrangements", part. 1, P. de Mayo éd., Interscience Publishers (1963) p. 111.

II est défini comme une paire ionique intime, III comme une paire ionique séparée par le solvant, et IV représente les ions totalement dissociés. Ces trois états sont reliés entre eux par des équilibres. Winstein et al.³⁵⁻³⁷⁾ ont dénommé les réactions inverses de II, III et IV vers RX [I] respectivement retour interne (k_{-1}), retour externe de la paire ionique (k_{-2}) et retour externe de l'ion (k_{-3}). Si la solvolysé d'esters optiquement actifs donne lieu à la formation d'un mélange racémique de produits de solvolysé, il est alors possible de déterminer une constante de vitesse polarimétrique de solvolysé (k_a). Cette dernière constante (k_a) est souvent plus grande que la constante de vitesse titrimétrique de solvolysé (k_t) (Fig. 6).

Winstein et al.³⁸⁻⁴⁰⁾ ont montré que l'introduction d'un sel comme LiClO_4 dans le milieu de solvolysé (acétolysé) de RX (I) peut provoquer deux effets distincts sur les constantes de vitesse titrimétriques (k_t) (Fig. 6a et 6b) :

- a) un effet de sel "normal" ou augmentation linéaire de k_t en fonction des concentrations croissantes de LiClO_4 (Fig. 6a);

38) A.H. Fainberg et S. Winstein, J.Amer.Chem.Soc., 78, 2763, 2767, 2780 (1956).

39) A.H. Fainberg, G.C. Robinson et S. Winstein, ibid., 78, 2777 (1956).

40) S. Winstein et E. Clippinger, ibid., 78, 2784 (1956).

b) un effet de sel "spécial" qui se manifeste par une augmentation considérable non linéaire de k_t pour de faibles concentrations en LiClO_4 suivie de l'augmentation linéaire de k_t due à l'effet de sel "normal" pour des concentrations en LiClO_4 plus fortes (Fig. 6b).

L'effet de sel "normal" agit sur l'équilibre k_1/k_{-1} et est avant tout³⁸⁾ le résultat de l'augmentation de la force ionique du milieu⁴¹⁾ en présence de quantités croissantes de LiClO_4 . L'effet de sel "spécial" est caractéristique de la présence de la paire ionique séparée par le solvant (III) dont le retour (k_{-2}) vers RX I (Fig. 5) est empêché^{38,40)} par la présence de LiClO_4 . L'effet de sel "spécial" n'a pas d'influence sur les constantes de vitesse polarimétriques (k_α). L'intervalle régnant encore entre k_α et k_t après épuisement total de l'effet de sel "spécial" sur k_t (Fig. 6b) représente alors³⁷⁾ une mesure du retour interne (k_{-1}) de II vers RX I (Fig. 5).

41) J.M. Harris, Prog.Phys.Org.Chem., 11, 89 (1974).

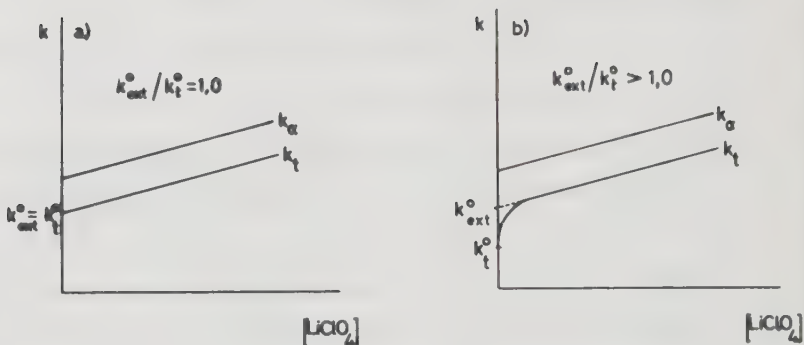


Fig. 6 - Effets de LiClO_4 (schématiques) sur k_a et k_t dans le cas où RX présente un effet de sel "normal" a) ou un effet de sel "spécial" b).

Dans le cas de l'effet de sel "normal", l'extrapolation de la droite à concentration zéro en LiClO_4 doit reproduire la valeur de la constante de vitesse de solvolysse k_t ($= k_t^0$ dans la Fig. 6a) effectivement observée lors de la solvolysse en absence de LiClO_4 . Dans le cas de l'effet de sel "spécial", une même extrapolation de la partie linéaire du graphique donne une constante de vitesse de solvolysse extrapolée k_{ext}^0 qui est plus grande que k_t ($= k_t^0$ dans la Fig. 6b).

L'augmentation linéaire de k_t dans l'effet de sel "normal" est décrit par l'équation :

$$k_t = k_t^0 (1 + b[\text{LiClO}_4])$$

où b est la variation en % de k_t pour une variation de concentration de 10^{-2} M en LiClO_4 . Dans le cas d'un effet de sel "spécial", k_t^0 est remplacé par k_{ext}^0 . Le paramètre b varie dans les limites de 10-40 pour l'acétolyse de benzènesulfonates secondaires. L'effet de sel "spécial" est caractérisé par les quantités suivantes³⁸⁾:

- a) k_{ext}^0 , la constante de vitesse extrapolée à concentration nulle en LiClO_4 qui inclut l'effet de sel "spécial" mais exclut l'effet de sel "normal";
- b) le rapport k_{ext}^0/k_t^0 , une mesure de l'ampleur de l'effet de sel "spécial", et
- c) $[\text{LiClO}_4]_{\frac{1}{2}}$, la concentration en sel qui produit la moitié de l'effet total de sel "spécial" ($k_{\text{ext}}^0 + k_t^0/2$).

Dans notre cas, l'acétolyse de 1 présente un léger effet de sel "spécial" ($k_{\text{ext}}^0/k_t^0 = 1,4$; $35,2^\circ$). Ceci indique l'intervention d'une paire ionique séparée par le solvant (III) dont le retour externe (k_{-2}) vers 1 est empêché par la présence de LiClO_4 . La valeur de $k_{\text{ext}}^0 = 4,59 \times 10^{-4}$ (sec^{-1}) représente alors la constante de vitesse d'acétolyse de 1 qui serait observée en absence de ce retour externe (k_{-2}) de III vers 1. L'absence de ce même effet de sel "spécial" dans l'acétolyse de 2 indique qu'un tel retour externe (k_{-2}) de III vers 2 n'a pas lieu. La valeur de $[\text{LiClO}_4]_{\frac{1}{2}}$ dans le cas de l'acétolyse de 1 est environ égale à 10^{-3} M (Tableau IIb). Elle est relativement grande³⁹⁾ et montre qu'il n'y a pas une séparation prononcée entre les effets de sel "spécial" et "normal" dans l'acétolyse de 1. Les valeurs respectives de b (Tableau IIb)

indiquent que les variations des valeurs de la constante de vitesse titrimétrique d'acétolyse (k_t) de 1 sont plus prononcées que celles de 2 par rapport à une même variation de la force ionique du milieu. La valeur de ces paramètres b est en bon accord avec les grandeurs de b observées pour l'acétolyse d'arylsulfonates secondaires³⁵⁻⁴⁰⁾.

Même si ces résultats ne fournissent aucune indication quant à l'ampleur d'un retour interne (k_{-1}) de II vers 1 et 2, ils révèlent toutefois que les mécanismes d'acétolyse de 1 et 2 sont nuancés. Winstein et al.³⁵⁾ ont montré que l'acétolyse d'un système comme le brosylate de norbornyle ne manifeste qu'un effet de sel "normal" après addition de LiClO_4 . En conséquence, ces auteurs³⁷⁾ estiment :

- a) que le solvant ne réagit pas au niveau de la paire ionique intime II par le chemin k_s^{II} (du fait de l'apparente invariabilité du rapport k_a/k_t dans divers solvants);
- b) que le rapport k_s^{III}/k_{-2} doit être très large et que la formation des produits de solvolysé a donc lieu dès l'atteinte de la paire ionique séparée par le solvant III.

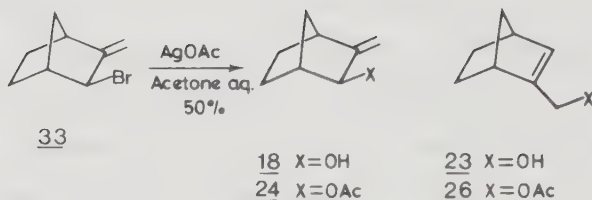
Ces auteurs³⁶⁾ indiquent également qu'en l'absence de retour externe (k_{-2}) de III vers RX I, on ne peut s'attendre à aucun effet retardateur de vitesse dû à l'adjonction dans le milieu de solvolysé d'un sel pouvant produire "l'effet d'ion commun". Effectivement, cet effet ne se manifeste pas dans le cas du brosylate de norbornyle³⁶⁾, rendant la forma-

tion d'ions totalement dissociés IV improbable. Toutefois, dans le cas où un retour externe (k_{-2}) de III vers RX existe, l'effet d'ion commun se complique³⁶⁾ de "situations limites", ce qui rend dangereuses l'utilisation et l'interprétation de ses résultats. Sur cette base, l'acétolyse de 2 ne doit pas conduire à la formation d'ions dissociés IV. Le cas est différent pour l'acétolyse de 1, mais pour les raisons qui viennent d'être mentionnées, une étude cinétique en présence d'ion commun n'a pas été tentée. On ne peut donc pas exclure la formation d'ions dissociés IV accompagnant la paire ionique séparée par le solvant III.

1.3.2. - Etude de produits

Jefford et Wojnarowski^{13,14)} ont montré que le traitement du méthylidène-3 exo-bromo-2 norbornane 33 avec de l'acétate d'argent dans de l'acétone aqueuse à 50 % fournissait un mélange où la composition des produits (18+24, 23+26) indiquait que l'attaque par le solvant en C(8) et exo en C(2) était favorisée à peu près identiquement. En revanche, aucun produit endo en C(2) n'a pu être observé dans ces conditions (schéma 9).

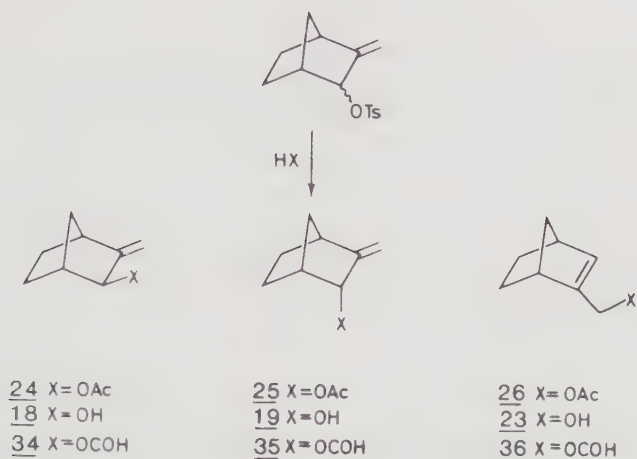
Schéma 9



Plus tard, Jefford et al.⁴²⁾ ont rapporté, dans une brève communication, la distribution des produits obtenue lors des acétolyse, hydrolyse dans l'acétone aqueuse à 85 % et formolyse des p-tosylates épimères de méthylidène-3 norbornyle-2 1 et 2. Les résultats montrent maintenant l'apparition de produits de substitution de stéréochimie endo en C(2) (1,5-6,5 %) à côté des produits déjà connus de substitution exo en C(2) (74,5-90 %) et de réarrangement allylique (schéma 10).

42) C.W. Jefford, M.H. Laffer et A.F. Boschung, Chimia, 26, 654 (1972).

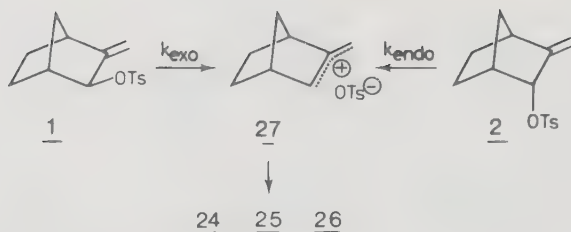
Schéma 10



Le réexamen de la distribution des produits obtenue lors de l'acétolyse de 1 et 2 (Tableau III) confirme les observations antérieures faites par Jefford et al.⁴²⁾ et montre aussi, par une étude indépendante de la stabilité des produits de réaction sous les conditions d'acétolyse, que cette distribution est soumise au contrôle cinétique.

La ressemblance des deux répartitions, l'absence de produits d'acétolyse de type homo-allylique impliquant les structures 28 $\equiv$ 29 du cation méthylidène-3 norbornyle-2 (schéma 7 de la page 21) et l'obtention de produits résultant d'une transposition allylique (9-12 %), dénotent le caractère purement allylique du carbocation formé au cours de l'acétolyse de 1 et 2 (schéma 11).

Schéma 11



L'attaque exo du solvant en C(2) domine largement (84,5-90 %) l'attaque endo (1,5-3,5 %) (Tableau III). L'attaque exclusive exo du solvant sur le système norbornylique n'est donc pas une propriété exclusive^{13,14)} d'un cation norbornyle-2 secondaire "non classique" ou d'un cation norbornyle-2 secondaire "classique" en équilibre rapide par réarrangement de Wagner-Meerwein de la liaison C(6)-C(1). Cette attaque majeure exo a donc également lieu sur le cation méthylidène-3 norbornyle-2 qui est un cation allylique classique et non soumis à un processus d'équilibration.

Cet état de fait soutient évidemment les arguments basés sur des effets stériques^{4,5)} de torsion³¹⁾ et d'extension non équivalente d'orbitales^{43,44)} qui ont été avancés en guise d'alternative à la proposition du cation norbornyle-2 "non classique" pour expliquer l'issue stéréochimique de l'attaque sur ce système. On remarquera qu'une considération de l'effet de torsion³¹⁾, invoqué dans l'explication du résultat

cinétique, favorise une attaque exo plutôt qu'endo en C(2) au système norbornyle-2.

Il est connu que la solvolysé de la plupart des halogénures allyliques acycliques fournit des mélanges de produits de substitution "normaux" et "anormaux"⁴⁵⁾ (de réarrangement). Dans le cas où les deux membres d'une paire d'halogénures isomères donne des mélanges de produits identiques, il est probable que ces deux isomères réagissent par un intermédiaire commun. Ce dernier est soit le carbocation mésomère classique ou une paire ionique^{46,47)}. Souvent, l'expérience montre que les deux membres d'une paire isomérique de dérivés allyliques forment des mélanges différents de produits de solvolysé sous des conditions de réaction identiques. L'existence d'une telle dispersion de produits indique donc que les deux isomères allyliques ne réagissent pas exclusivement en passant par un même intermédiaire ionique. Le peu de dispersion de produits observée dans le cas de l'acétolysé de 1 et 2 indique fortement qu'un intermédiaire de même type

-
- 43) S. Inagaki, H. Fujimoto et K. Fukui, J.Amer.Chem.Soc., 98, 4054 (1976).
- 44) Voir aussi : M. Hardy, P.A. Carrupt et P. Vogel, Helv.Chim.Acta, 59, 1685 (1976); P. Vogel, Chimia, 31, 53 (1977).
- 45) R.H. de Wolfe et W.G. Young, Chem.Rev., 56, 753 (1956); P.B.D. de la Mare dans "Molecular Rearrangements", part. 1, P. de Mayo éd., Interscience Publishers (1963) p. 27.
- 46) R.A. Sneen et W.A. Bradley, J.Amer.Chem.Soc., 94, 6975 (1972).
- 47) R.A. Sneen, Acc.Chem.Res., 6, 46 (1973).

intervient dans l'acétolyse de 1 et 2. On peut aussi constater une curieuse tendance systématique à la réalisation d'un rapport exo/endo de distribution des produits plus grand lors des solvolyses de 2 que de 1⁴²⁾. Selon le schéma de solvolyse (acétolyse) établi par Winstein et al.³⁵⁻³⁷⁾, les intermédiaires ioniques II, III et IV (Fig. 5) sont tous susceptibles de donner des produits de solvolyse et d'en contrôler la stéréochimie. Sur la base des effets de sel régissant l'acétolyse de 1 et 2 ainsi que des observations et interprétations rapportées³⁷⁾, on peut rationaliser l'origine des produits d'acétolyse de 1 et 2 de la façon suivante :

- a) dès que le processus d'ionisation-dissociation de 2 aboutit à l'état de la paire ionique séparée par le solvant III, la réaction avec le solvant a lieu ($k_s^{III} > k_{-2}$) puisque la réaction de dissociation ultérieure (k_3) doit être négligeable;³⁵⁾
- b) 1 fournit des produits au niveau de III et, éventuellement, de IV. De surcroît, l'attaque du solvant sur III, (Sch. 1) dans le cas de l'acétolyse de 1 et 2 peut bien se faire en C(2) de la direction exo en accord général avec le résultat stéréochimique effectivement observé lors de l'acétolyse 1 et 2 et de réactions concernant le système norbornyle-2^{4,5)}.

En outre, on remarque que la disposition spatiale du groupement sortant (OTs) par rapport à l'attaque exo du solvant devrait accentuer cette direction exo d'approche du solvant dans le cas de 2 par création de conditions de réaction de type S_N2 (schéma 12).

Schéma 12



Cette proposition pourrait rationaliser les valeurs plus fortes des rapports des produits exo/endo trouvées lors des diverses solvolyses⁴²⁾ du p-tosylate endo 2. De toute évidence, la réaction de III avec le solvant est en accord avec la formation des produits endo et surtout de réarrangement allylique.

1.3.3. - Construction du diagramme de Goering-Schewene⁴⁸⁾

Si une séquence réactionnelle impliquant deux substrats de départ différents fournit un même intermédiaire réglant la distribution des produits de réaction, une relation linéaire d'énergie libre doit alors être satisfaite¹⁶⁾. Goering et Schewene⁴⁸⁾ ont appliqué cette proposition à

48) H.L. Goering et C.B. Schewene, J.Amer.Chem.Soc., 87, 3516 (1965).

l'étude de réactions faisant intervenir un intermédiaire cationique. Le principe de la réversibilité microscopique veut alors que cet intermédiaire (de même type), en réagissant avec le solvant, passe par les mêmes états de transition que ceux qui sont impliqués lors de la solvolysé des produits de départ menant au dit intermédiaire (Fig. 7).

Par une mesure des vitesses de racémisation catalysée par HClO_4 de l'acétate d'exo-norbornyle-2 37 optiquement actif dans l'acide acétique, de la constante de vitesse d'équilibration des deux acétates exo 37 et endo 38 et de la constante d'équilibre pour l'épimérisation, Goering et Schewene⁴⁸⁾ obtinrent des valeurs du rapport exo/endo de l'ionisation (k_1/k_2) et de la capture par le solvant (k_{-1}/k_{-2}) du cation norbornyle-2. Les énergies d'activation dérivées de la valeur de ces rapports sont présentés dans la Fig. 7.

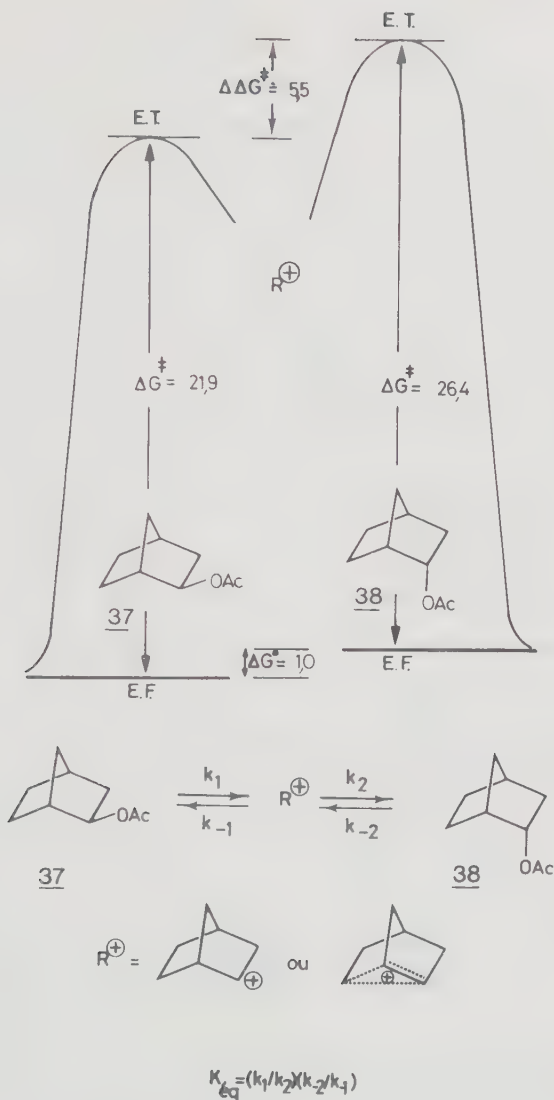


Fig. 7 - Diagramme d'énergie libre pour l'acétylation des acétates d'exo- et endo-norbornyle-2 37 et 38 (Tous les chiffres en kcal/mole)

Brown et al.^{4,5)} ainsi que Lenoir et al.^{15,16)} ont pu établir des diagrammes de ce type pour plusieurs réactions de solvolyses faisant intervenir des dérivés norbornyle-2 même si l'on remarque que les groupements partants sont différents des groupements entrants et que les techniques de détermination des énergies des états fondamentaux impliquent l'équilibration des alcools correspondants³⁰⁾. On s'écarte donc du cas idéal de Goering-Schewene mais Brown⁴⁹⁾ suggère que l'évidence expérimentale disponible indique qu'il n'y a pas de différence significative dans les exigences stériques entre groupes hydroxy et acyloxy (par exemple p-nitrobenzoyloxy du système norbornyle-2. D'ailleurs, la majorité des diagrammes d'énergie libre établis pour la solvolysé d'esters de norbornyle-2^{4,5)} montre qu'il a été fait appel au groupe p-nitrobenzoyloxy comme groupement partant.

Le diagramme de Goering-Schewene pour l'acétolysé de 1 et 2 est représenté à la Fig. 8.

49) M.-H. Rei et H.C. Brown, J.Amer.Chem.Soc., 88, 5335 (1966).

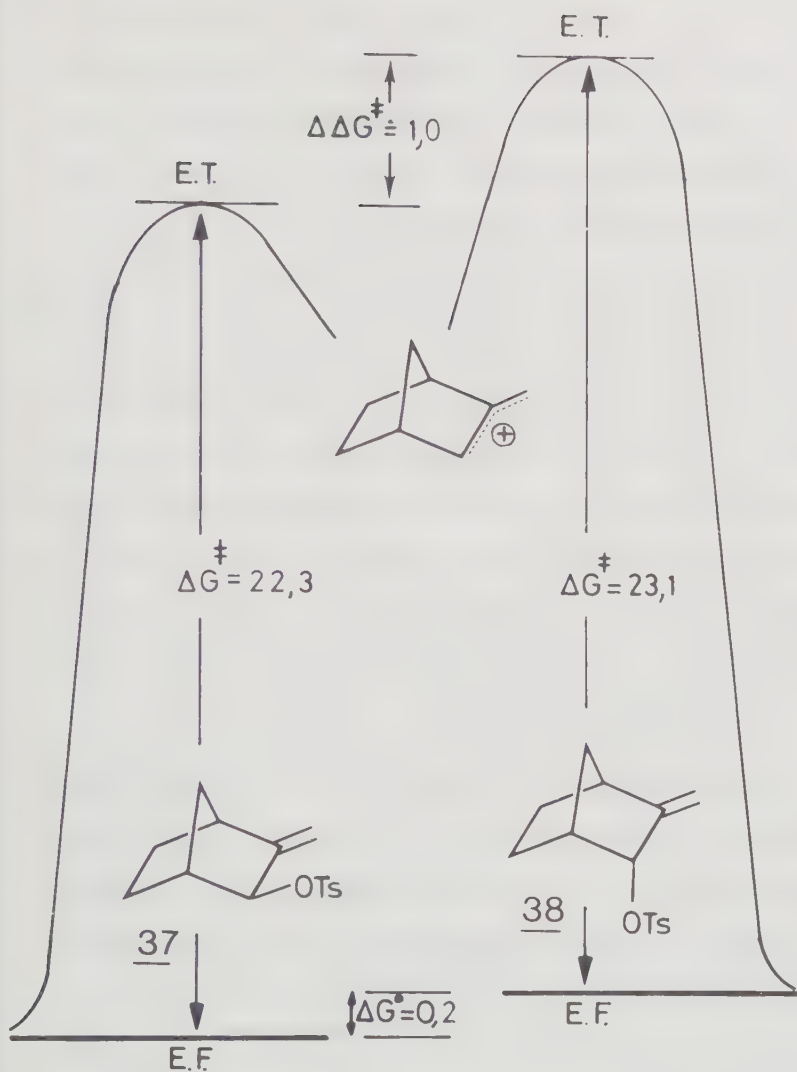


Fig. 8 - Diagramme de Goering-Schewene⁴⁸⁾ pour l'acétolyse des méthylidène-3 exo- et endo-p-tosyloxy-2 norbornanes 1 et 2 à 25°. (Tous les chiffres en kcal/mole)

On constate que la différence d'énergie libre d'activation des états de transition pour l'ionisation est de $\sim 1,0$ kcal/mole à 25° . Par conséquent et en accord avec le principe reflété par ce diagramme, le cation méthylidène-3 norbornyle-2 doit réagir avec le solvant pour donner les deux produits de réaction épimères exo et endo dans un rapport déterminé par la différence en énergie libre ($\Delta\Delta G^{\ddagger}$) dans les états de transition respectifs. Des valeurs de distribution des produits exo/endo observées pour l'acétolyse de 1 et 2, on déduit que la différence moyenne d'énergie libre d'activation dans les états de transition de capture du cation est de $\sim 2,15$ kcal/mole à 25° respectivement en faveur de l'état de transition de capture exo. Manifestement il y a divergence entre les rapports exo/endo pour l'ionisation et les rapports exo/endo de capture.

Le fait que l'acétolyse de 1 manifeste un effet de sel "spécial" a permis de montrer que la constante de vitesse titrimétrique extrapolée (k_{ext}°) donne la valeur que k_{c} exhiberait en absence de retour externe (k_{-2}) de III vers 1. En conséquence, le rapport $k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}}$ corrigé deviendrait 5,0 à $35,2^{\circ}$. Toutefois, cette nouvelle valeur ne modifie pas de façon sensible et explicative la différence dans les énergies de transition ($\Delta\Delta G^{\ddagger}$) d'acétolyse de 1 et 2 en faveur de 1.

Quelles explications peut-on fournir à cet état de choses ?

- a) La formation de produits de réarrangement allylique déforme le rapport exo/endo observé des produits : sans doute s'agit-il là d'un facteur à considérer puisque les produits de réaction d'autres solvolyses impliquant le système norbornyle-2 fournissent essentiellement les produits exo (et endo) correspondants.
- b) La détermination de la différence d'énergie libre dans les états fondamentaux des esters épimères exo/endo du système méthylidène-3 norbornyle-2, basée sur l'équilibration des alcools correspondants est fallacieuse; la différence d'énergie dans les états fondamentaux des tosylates est beaucoup plus grande : Schleyer⁵⁰⁾ a montré que les différences d'exigences stériques du groupement p-tosyloxy dans le système épimère exo- et endo-norbornyle-2 est effectivement de 1,0 kcal / mole (déstabilisant l'épimère endo) en bon accord avec la valeur trouvée pour l'équilibration des alcools épimères correspondants³⁰⁾. Par contre, dans le cas de l'équilibration de ces derniers alcools, De Puy et Story⁵¹⁾ observent un résultat très divergent montrant que les énergies des états fondamentaux sont identiques. De plus, alors que les exigences stériques⁵²⁾ entre substituants axiaux et équatoriaux dans le cyclohexane sont de même ordre de grandeur pour les groupements

50) P.v.R. Schleyer, J.Amer.Chem.Soc., 86, 1854, 1856 (1964)

51) Voir réf. 30).

52) Voir : E.L. Eliel, "Stereochemistry of Carbon Compounds", McGraw-Hill, New York (1962) Tableau 8-6 et réf.citées, p. 236.

hydroxy et acyloxy⁵²⁾, ces mêmes exigences sont diversement évaluées pour le groupe p-tosyloxy.

- c) La correspondance des valeurs des rapports de vitesse exo/endo et des rapports de produits exo/endo dans les solvolyses d'esters norbornyliques secondaires et tertiaires est fortuite et une corrélation apparente n'existe que pour les solvolyses d'esters norbornyliques donnant lieu à de grands rapports de vitesse exo/endo : une majorité de diagrammes d'énergie libre a été établie^{4,5)} pour ce dernier type de systèmes. Toutefois, de bonnes corrélations des rapports de vitesse exo/endo et de produits exo/endo ont été obtenues apparemment lors des solvolyses des esters épimères de triméthyl-2,7,7 norbornyle-2^{4,5)} et de t-butyl-2 norbornyle-2^{4,5)}, systèmes manifestant des rapports de vitesse de solvolyse exo/endo modérés. Les résultats acquis dans la série benzonorbornényle-2 corroborent cette observation^{15,16)}. Il n'en reste pas moins qu'il existe des systèmes norbornyliques^{12, 53,54)} manifestant de petits rapports de vitesse exo/endo et de grands rapports exo/endo de produits, si ce n'est une stéréospécificité exo des produits.

Nous pensons que la différence d'énergie libre dans les états fondamentaux (ΔG^0) des épimères de méthylidène-3 norbornyle-2 est un facteur critique et majeur dans la détermination réelle des différences d'énergie dans les états de

53) E.J. Corey et R.S. Glass, J.Amer.Chem.Soc., **89**, 2600 (1967)

54) R. Baker et J. Hudec, Chem.Comm., 929 (1967).

transition ($\Delta\Delta G^\ddagger$) d'acétolyse de ce système. On peut constater que, si d'aventure, ΔG° est de $\approx 1,0$ kcal / mole en faveur de l'épimère exo, alors $\Delta\Delta G^\ddagger$ d'acétolyse devient égale à $\approx 2,0$ kcal / mole en bon accord avec le rapport de produits exo/endo.

Alternativement, nous suggérons alors, comme l'ont proposé Wilcox et Jesaitis¹²⁾ lors de l'étude de la solvolysse du système spirocyclopropyl-3 exo- et endo-dinitro-(3,5) benzoxyloxy-2 norbornane 6 et 7 dans l'acétone aqueuse à 70 % que la disparité des états de transition pour l'ionisation de 1 et 2 et des états de transition de capture par le solvant de l'intermédiaire menant à la formation des produits de stéréochimie exo et endo est le résultat d'une différence des états de charge pour le groupement partant et le nucléophile dans les états de transition respectifs.

1.4. - Conclusion

L'étude de l'acétolyse du système méthylidène-3 exo- et endo-p-tosyloxy-2 norbornane 1 et 2 a permis de mieux connaître la nature et la réactivité du cation méthylidène-3 norbornyle-2^{11,13,14}).

Les résultats cinétiques observés sont en accord avec l'intervention d'un carbocation classique de type allylique dans l'acétolyse de 1 et 2. Un effet de torsion³¹⁾ rationalise le mieux la faible différence de réactivité observée (3,9 à 25°). L'étude cinétique "d'effet de sel"³⁵⁻⁴¹⁾ réalisée par adjonction de LiClO₄ dans le milieu d'acétolyse de 1 et 2 indique que les mécanismes d'acétolyse de 1 et 2 sont nuancés. Elle fait ressortir l'étendue de la participation de paires ioniques séparées par le solvant et d'éventuels ions dissociés. Elle suggère, en outre, que les réactions du solvant aient lieu sur ces intermédiaires qui contrôlent et expliquent la stéréochimie des produits d'acétolyse.

La distribution des produits, soumise au contrôle cinétique, démontre le caractère allylique du carbocation méthylidène-3 norbornyle-2. Elle révèle, par ailleurs, un fort degré de stéréosélectivité exo d'attaque du solvant sur l'intermédiaire. Cette capture exo majeure du solvant par le système méthylidène-3 norbornyle-2 est significative : elle indique fortement qu'elle n'est pas uniquement le critère de l'intervention d'un cation norbornyle-2 non classique ou

d'un cation classique en équilibre rapide par réarrangement de Wagner-Meerwein. Cette capture intervient également dans le cas d'un cation norbornyle-2 allylique classique non soumis à l'équilibration et soutient les divers effets stériques^{4,5)} torsionnels³¹⁾ et d'anisotropie π ^{43,44)} avancés en guise d'explications de la stéréosélectivité exo d'attaque sur le système norbornyle-2.

A l'opposé de nombreux autres systèmes norbornyle-2, il apparaît qu'il est malaisé d'établir une corrélation entre les rapports de vitesse exo/endo et le rapport exo/endo des produits de réaction formés dans l'acétolyse de 1 et 2. La présence d'un effet de sel "spécial" dans l'acétolyse de 1 ne résulte qu'en une influence minime sur l'agrandissement de la différence d'énergie ($\Delta\Delta G^\ddagger$) dans les états de transition d'acétolyse de 1 et 2 en faveur de 1. On a considéré quelques hypothèses qui pourraient expliquer cette situation. Deux arguments pertinents sont la déformation du rapport de produits exo/endo par la présence de produits de réarrangement allylique et l'interprétation éventuellement fallacieuse de différences d'énergie dans les états fondamentaux de 1 et 2 déterminées par l'équilibration des alcools correspondants. Ce dernier argument pourrait constituer un facteur majeur. Néanmoins il reste difficile de trancher de façon non ambiguë, et une explication satisfaisante de ce phénomène fait défaut.

Il apparaît, dans ce contexte, que pour des systèmes norbornyle-2 où les différences de vitesse de solvolysé des épimères sont accentuées, la contribution des énergies des états fondamentaux, qu'elle soit faible ou forte, tend à devenir négligeable pour expliquer la forte prédominance d'une stéréochimie exo des produits de réaction. Nous savons que ces systèmes sont majoritaires et que, par conséquent, le comportement du nôtre pourrait être qualifié d'exceptionnel.

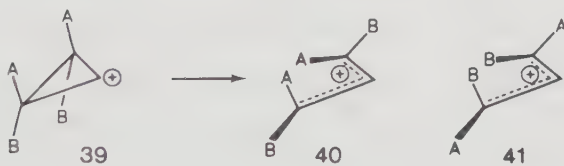
2. - Dihalogéno-6,6 bicyclo[3,1,0]hexanes et dérivés :

Synthèse et étude cinétique du réarrangement thermique cyclopropyle-allyle

2.1. - Introduction

Le réarrangement thermique cyclopropyle-allyle, qui constitue un important exemple d'ouverture électrocyclique, a retenu l'attention et l'intérêt d'un grand nombre de chercheurs⁵⁵⁻⁵⁸⁾ (schéma 13).

Schéma 13



Les règles de Woodward-Hoffmann⁵⁶⁾ prédisent que le cation cyclopropyle 39 libre peut s'ouvrir dans l'état

55) C.H. DePuy, Acc.Chem.Res., 1, 33 (1968).

56) R.B. Woodward et R. Hoffmann, J.Amer.Chem.Soc., 87, 395 (1965); Acc.Chem.Res., 1, 17 (1968); The Conservation of Orbital Symmetry, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstrasse) (1971). Voir aussi : Nguyen Trong Anh, Die Woodward-Hoffmann Regeln und ihre Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstrasse) (1972).

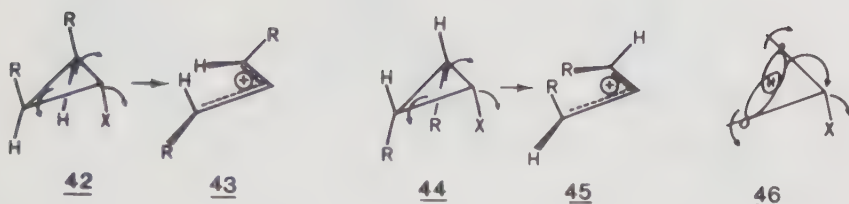
57) U. Schöllkopf, Angew.Chem., 80, 603 (1968).

58) C.W. Jefford, Chimia, 24, 357 (1970).

fondamental selon deux modes disrotatoires pour donner les cations allyliques 40 et 41 (schéma 13).

Toutefois, l'on observe dans les molécules réelles qu'un mode disrotatoire d'ouverture l'emporte sur l'autre. Les règles de Woodward-Hoffmann⁵⁶⁾ ne donnent pas d'explication directe à ce sujet. Les faits expérimentaux montrent que le choix d'un mode d'ouverture disrotatoire est surtout contrôlé par la disposition spatiale (configuration) du groupe partant X porté par le cyclopropane. Les prédictions de Woodward-Hoffmann-DePuy^{55,56)} disent que, dans une réaction concertée, l'ouverture disrotatoire du cyclopropane se fera de façon à assister le départ du groupe nucléofuge X (schéma 14, 46). Les groupes R passeront donc vers l'extérieur (l'intérieur) pour une disposition anti (syn) de ceux ci par rapport à X. Alors que l'ouverture de 42 sera facile, la même ouverture de 44 devrait être moins aisée à cause d'un effet d'empêchement stérique au mouvement des groupes R. Notons que dans le cas de 44 un mouvement des groupes R vers l'extérieur serait défavorable, malgré la décompression stérique, car X aurait une disposition spatiale mauvaise dans cette situation par rapport au nouveau mode de disrotation impliqué (schéma 14, 42 → 43; 44 → 45).

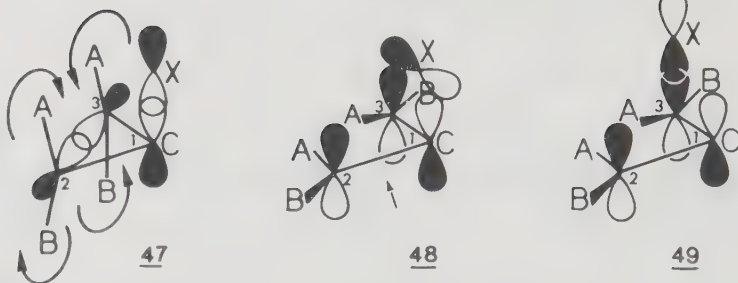
Schéma 14



Jefford et Burger⁵⁹⁾ préconisent que le concept d'état de transition aromatique de Dewar-Zimmerman⁵⁶⁾ peut apporter une solution satisfaisante au problème du mode d'ouverture disrotatoire préféré. Si l'on considère (47) que la réaction d'ouverture fait intervenir 4 électrons (aromaticité de type Möbius, antiaromaticité de type Hückel), on peut constater que seule une disrotation permet le déplacement du substituant X selon un processus sigmatropique suprafacial de type $[1,3]$ ⁵⁸⁾. L'espèce temporaire 48 satisfait à une topologie de type Möbius puisqu'il en résulte un arrangement d'orbitales atomiques ne possédant qu'une inversion de signe non triviale (nombre impair) entre C(1) et C(2) de 48 (schéma 15) et le transfert du groupe X qui migre de C(1) en C(3) en se servant du lobe postérieur de son orbitale atomique p se fait de façon concertée^{58,59)} (schéma 15; 47 → 48 → 49).

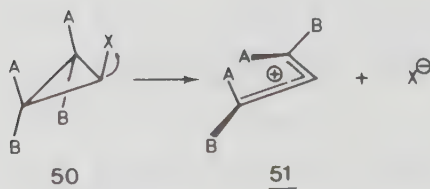
59) C.W. Jefford et U. Burger, *Chimia*, 25, 297 (1971).

Schéma 15



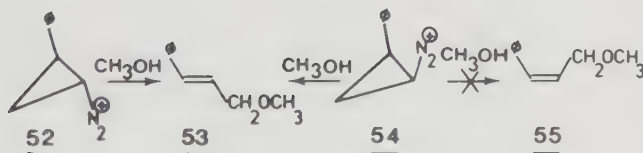
Il est néanmoins généralement admis que la solvolysé de dérivés cyclopropaniques 50 se déroule par ionisation directe de X pour former le cation allylique 51 le cycle étant ouvert, comme on l'a déjà vu, par un mode disrotatoire déterminé qui confirme, par ailleurs, le caractère concerté de la réaction d'ouverture. On est donc en présence d'un processus ionique de dissociation, d'ouverture de cycle avant ionisation totale de X, puis de recombinaison du cation allylique avec un nucléophile qui reste X ou peut être autre (schéma 16).

Schéma 16



DePuy et al.⁶⁰⁾ ont ainsi montré que la solvolysé de p-tosylates de cyclopropyle est un processus concerté avec ouverture du cycle dans l'état de transition de la réaction et que le cation cyclopropylique, au contraire du cation allylique, n'est pas un intermédiaire dans la solvolysé. Toutefois, si l'ionisation a lieu en totalité avant l'ouverture du cyclopropane, on ne peut plus observer de stéréospécificité du processus disrotatoire. Cette situation a été atteinte par Kirmse et Schütte⁶¹⁾ lors de l'étude de la décomposition d'ions cyclopropyldiazonioms 52 et 54. Ces auteurs ont postulé que le cation cyclopropylique pouvait être un intermédiaire dans cette réaction (schéma 17).

Schéma 17



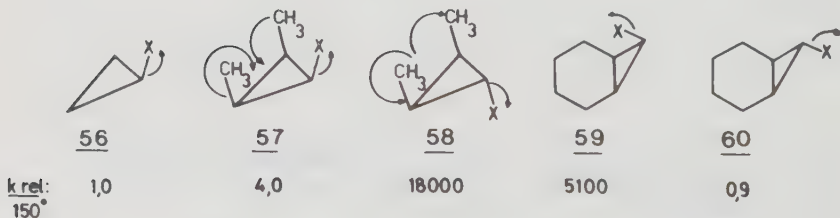
60) C.H. DePuy, L.G. Schnack, J.W. Hausser et W. Wiedemann, *J.Amer.Chem.Soc.*, 87, 4006 (1965).

61) W. Kirmse et H. Schütte, *ibid.*, 89, 1284 (1967).

Le dérivé cyclopropanique 52 où le phényle et le groupement partant sont en relation stéréochimique anti aussi bien que le dérivé 54 où cette relation est syn donnent stéréospécifiquement le produit d'ouverture 53 où la double liaison est disubstituée de manière trans. Il apparaît clairement que la réaction obéit dans ce cas aux seules exigences stériques impliquées.

Schleyer, Schöllkopf et al.⁶²⁾ ont aussi montré que le concept d'interdépendance de stéréochimie du groupement partant X en C(1) et d'effets stériques de substituants en C(2) et C(3) est vérifié par l'expérience (schéma 18).

Schéma 18



Ces auteurs concluent dans le même sens que DePuy et al.⁶⁰⁾, et les prédictions de Woodward-Hoffmann-DePuy^{55,56)}. Cette conclusion est encore confirmée dans la série bicyclo[4,1,0]

62) P.v.R. Schleyer et G.W. van Dine, U. Schöllkopf et J. Paust, J.Amer.Chem.Soc., 88, 2868 (1966).

heptanique où de grandes différences de réactivité sont observées en fonction de la stéréochimie du groupement partant $X^{62)}$ (schéma 18).

La très grande différence de réactivité entre les dérivés cyclopropaniques 56 et 58 n'est pas surprenante. Par contre, la plus grande réactivité de 57 par rapport à 56 peut paraître paradoxale. Toutefois, l'ouverture de 57 produit, comme dans le cas de 58, un cation allylique disubstitué-1,3 par des groupements à effet inductif +I, donc stabilisé par rapport au cation allylique non substitué. L'effet stérique défavorable est dominé par un effet électronique favorable. La solvolysé de l'épimère exo 60 de la série bicyclo[4,1,0]heptanique est beaucoup plus lente que celle de l'épimère endo 59 parce que l'ouverture du premier nommé aboutit à la formation d'un cycloheptène où la double liaison est en trans, ce qui est très défavorable par rapport à une disposition cis.

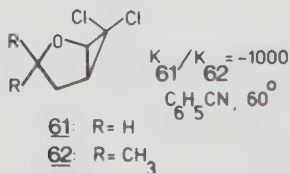
La vitesse de formation de l'anion X^- ou la vitesse à laquelle le dérivé cyclopropanique disparaît sont généralement considérées comme une mesure de l'aisance d'ouverture du cycle⁶³⁾. Skell et al.⁶⁴⁾ ont cependant montré que la cinétique de solvolysé du dibromo-6,6 bicyclo[3,1,0]hexane dans EtOH/H₂O à 80 % indiquait, tout au moins partiellement,

63) W.F. Sliwinski, T.M. Su et P.v.R. Schleyer, J.Amer.Chem.Soc., 94, 133 (1972).

64) L. Gatlin, R.E. Glick et P.S. Skell, Tetrahedron, 21, 1315 (1965).

qu'un réarrangement à caractère non ionique peut se produire de sorte que les produits de transposition allylique ne subissent la solvolysé qu'ultérieurement. Fleming et Thomas⁶⁵⁾ estiment pareillement, lors de l'étude du réarrangement thermique cyclopropyl-allyle de cyclopropanes gem-dichlorés, possédant un marquage stéréochimique approprié, que le transfert d'halogénure se fait de façon non ionique et hautement stéréospécifique. De leur côté, DeSelms et Kreibich⁶⁶⁾ constatent une grande différence de réactivité lors du réarrangement cyclopropyl-allyle du composé gem-dichloré 61 et du dérivé gem-dichloré gem-diméthylé 62 dans le benzonitrile (schéma 19). Ils l'expliquent par un effet stérique du méthyle, retardateur du processus d'ionisation de l'halogène.

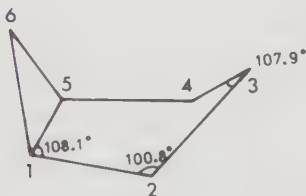
Schéma 19



-
- 65) I. Fleming et E.J. Thomas, Tetrahedron Lett., 2485 (1971)
 66) R.C. DeSelms et U.T. Kreibich, J.Amer.Chem.Soc., 91, 3659 (1969).

Afin de mieux saisir l'influence de tels groupements méthyles, il faut considérer la géométrie moléculaire de ce type de systèmes dans lesquels ils sont incorporés. L'analyse conformationnelle du système bicyclo[3,1,0]hexane et divers oxabicyclo[3,1,0]hexanes effectuée par diffraction aux rayons X⁶⁷⁾, spectroscopie dans l'ir lointain⁶⁸⁾, micro-ondes et moments dipolaires⁶⁹⁾ indique fortement que la forme "bateau" de ces systèmes est préférée (schéma 20)⁶⁹⁾.

Schéma 20



L'inspection d'un modèle montre que la stabilité de la forme "bateau" par rapport à la conformation "chaise" est apparemment due au fait que l'hydrogène sur l'atome C(1) et C(5) est décalé par rapport aux deux hydrogènes méthyléniques adjacents portés par les atomes C(2) et C(4). Au contraire, dans la forme

67) M.F. Grostic, D.J. Duchamp et C.G. Chidester, J. Org. Chem., **36**, 2929 (1971).

68) R.C. Lord et T.B. Malloy Jr., J. Mol. Spectrosc., **46**, 358 (1973).

69) R.L. Cook et T.B. Malloy Jr., J. Amer. Chem. Soc., **96**, 1703 (1974).

"chaise", l'hydrogène sur l'atome C(1) et C(5) est éclipsé par rapport aux deux hydrogènes méthyléniques adjacents. Ainsi, dans les bicyclo[3,1,0]hexanes, il y a équilibre entre l'atteinte d'une conformation décalée autour des liaisons C(1)-C(2) et C(4)-C(5) et la conservation d'une distance de contact raisonnable entre les substituants endo des atomes C(3) et C(6).

En résumé, deux mécanismes expliquant le réarrangement thermique cation cyclopropyle-cation allyle ressortent des diverses études entreprises : d'une part, le processus ionique de dissociation-recombinaison; d'autre part, le processus de transfert non ionique, de type suprafacial sigmatropique. L'objectif de ce travail est de contribuer à une distinction supplémentaire entre ces alternatives. C'est pourquoi nous nous sommes attachés à l'étude cinétique du réarrangement thermique cyclopropyl-allyle des dérivés gem-dihalogénés 63, 64, 65 et 66 dans une série de solvants aprotiques de polarité croissante (schéma 21).

Schéma 21



Le but poursuivi était triple et, de ce fait, nous avons étudié :

- a) L'influence de la polarité du solvant sur la vitesse de réarrangement.
- b) L'influence du groupement partant sur la vitesse de réarrangement.
- c) L'influence du groupement gem-diméthyle sur la vitesse de réarrangement.

2.2. - Résultats

2.2.1. - Synthèses

Au début de ce travail se posait la question du choix d'un modèle convenable pour l'étude que nous voulions entreprendre. Le système dihalogéno-6,6 bicyclo[3,1,0]hexane et son dérivé diméthyle-3,3 nous ont donc semblé être des candidats sérieux tant du point de vue de leur aptitude due à la géométrie moléculaire et à la convenance de la réactivité apparente des premiers à réaliser les objectifs fixés. Les composés 63 et 64 ont été synthétisés, selon la méthode générale de Makosza et Wawrzyniewicz⁷⁰⁻⁷³ , par addition chélétropique

70) M. Makosza et M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett., 4659 (1969).

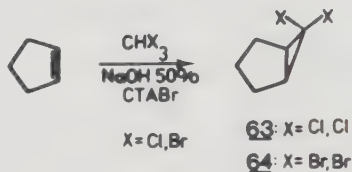
71) G.C. Joshi, N. Singh et L.M. Pande, ibid., 1461 (1972).

72) E.V. Dehmlow, Angew.Chem., 86, 187 (1974); ibid., Int.Ed.Engl., 16, 493 (1977).

73) E.V. Dehmlow et J. Schönefeld, Liebigs Ann.Chem., 744, 42 (1971).

[1,2] de CCl_2 et CBr_2 respectivement, au cyclopentène avec des rendements de 80 % et 50 % après purification par chromatographie sur colonne (CC) (schéma 22) (Fig. 9).

Schéma 22



La préparation similaire de 65 et 66 nécessite la synthèse préalable du diméthyle-4,4 cyclopentène 74 (schéma 23). Nous avons adopté le plan de synthèse partiellement décrit de Kwart et Ford Jr.⁷⁴⁾ pour la préparation de cette oléfine, exigeant 7 étapes. Nous nous sommes toutefois heurtés à passablement de difficultés et si le schéma de synthèse globalement proposé par ces auteurs a été respecté, nous avons pratiquement modifié et/ou mis au point toutes les techniques opératoires pour la préparation des composés intermédiaires et finals. Pour cette raison, nous allons décrire brièvement la synthèse de cette oléfine qui a requis finalement 8 étapes (9 étapes pour 65 et 66; schéma 23).

74) H. Kwart et J.A. Ford Jr., J.Org.Chem., 24, 2060 (1959).

sulfurique conc. avec un rendement de 80-90 % selon un procédé modifié de celui de Thole et Thorpe⁷⁵⁾ qui n'a pas donné satisfaction. Le diacide 68 est transformé dans son ester diméthylrique 69 avec un rendement de 80-90 % par catalyse acide de sa réaction avec du méthanol en excès dans du CCl₄ au reflux⁷⁶⁾. Le diester 69 est cyclisé en α -cétol 71 par la condensation acyloïne normale utilisant du sodium dans une solution ammoniacque-éther à -35°⁷⁴⁾ avec un rendement de 50-60 %. On obtient toutefois de meilleurs rendements en utilisant la modification de Schröppler et Rühlmann⁷⁷⁾ de la condensation acyloïne qui produit le bis-diénoéthér silylique 70 (80-85 %). L'hydrolyse fournissant l'acyloïne 71 (90-95 %) a été effectuée à l'aide d'un mélange de THF-HCl 1N⁷⁷⁾. L'acyloïne 71 est ensuite réduite en un mélange 50/50 des isomères cis et trans du diol-1,2 72 (80 %) à l'aide de LiAlH₄ dans de l'éther sec au reflux durant une nuit selon un procédé analogue à celui décrit par Conia et al.⁷⁸⁾. Le dichlorure-1,2 correspondant 73 a été préparé selon une légère modification d'une méthode pré-existante^{79,80)} en chauffant le diol-1,2 72 en présence d'un léger excès de triphénylphosphine dans le CCl₄ avec un rendement de 40-60 %, après

75) F.B. Thole et J.F. Thorpe, J.Chem.Soc., 99, 434 (1911).

76) Organikum, Organisch-Chemisches Grundpraktikum, 11 Aufl. Berlin (1972) p. 443.

77) U. Schröppler et K. Rühlmann, Chem.Ber., 97, 1383 (1964).

78) J.P. Barnier, J.M. Denis, J. Salaun et J.M. Conia, Tetrahedron, 30, 1397 (1974).

79) I.M. Downie, J.B. Holmes et J.B. Lee, Chem.Ind. (London), 900 (1968).

80) J. Hooz et S.S.H. Gilani, Can.J.Chem., 46, 86 (1968).

purification par chromatographie sur colonne (CC). La déshalogénéation du dichlorure-1,2 73 par le sodium dans l'ammoniaque⁸¹⁾ fournit le diméthyl-4,4 cyclopentène 74 (50-70 %).

Les produits d'addition carbéniques dichloré et dibromé 65 et 66 ont été obtenus selon la méthode générale de Makosza et Wawrzyniewicz⁷⁰⁻⁷³⁾ avec des rendements de 70 et 50 % respectivement après purification par chromatographie sur colonne (CC) (schéma 23; Fig. 9).

81) E.L. Allred, B.R. Beck et K.J. Vorhees, J.Org.Chem., 39, 1426 (1974).

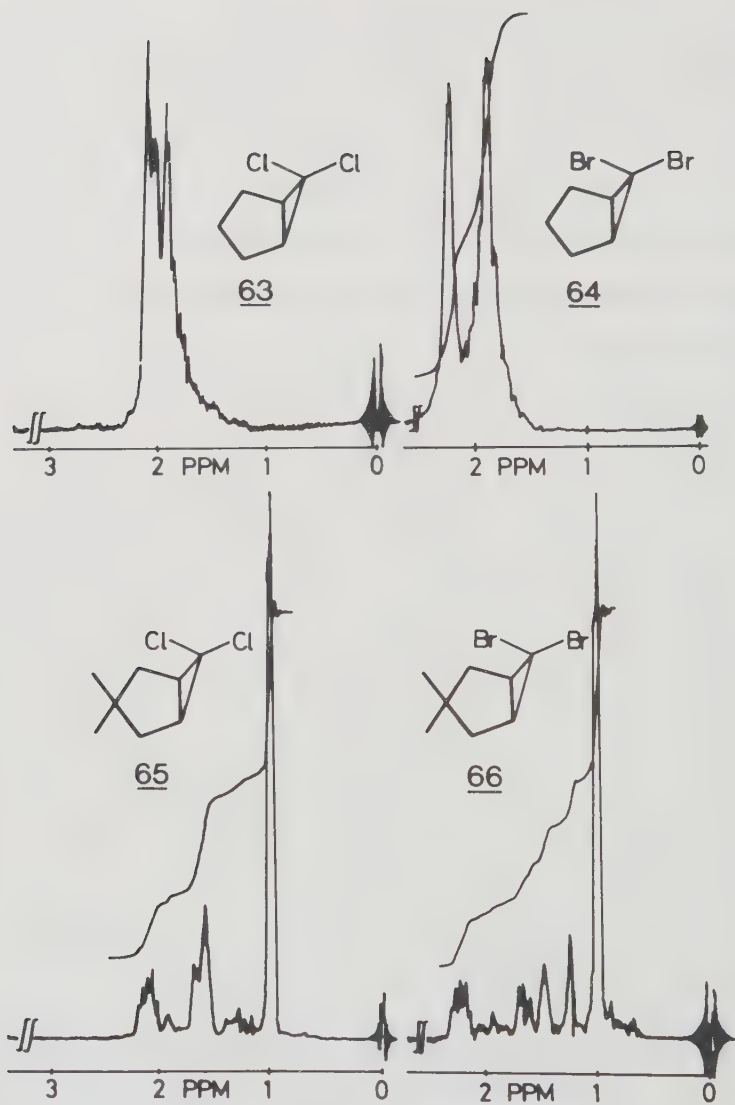


Fig. 9 - Spectres de ^1H -rmn à 60 MHz des dihalo-6,6 bicyclo-[3,1,0]hexanes 63, 64, 65 et 66 dans le CCl_4 .

Mentionnons essentiellement que la bromation du diol-1,2 72 par HBr 35 % dans l'acide acétique selon Kwart et Ford Jr.⁷⁴⁾ a donné dans nos mains un résultat largement en désaccord avec celui observé par ces auteurs et fournissant au moins 3 produits identifiés (rmn, ir, cpv) comme le composé dibromé-1,2 (mineur), un composé de réarrangement type pinacole-pinacolone par migration 1,2 d'hydrure (diméthyl-3,3 cyclopentanone) ainsi que le dérivé diacétate-1,2 du diol-1,2. Ces deux derniers produits ont d'ailleurs été obtenus par des réactions indépendantes lors de tentatives d'approche différentes du diméthyl-4,4 cyclopentène 74. La diméthyl-3,3 cyclopentanone, par exemple, a été préparée avec un rendement de 60 % par traitement du diol-1,2 72 par H₂SO₄ 6N à chaud. Sa transformation en p-tosylhydrazone suivie par le traitement avec un organolithien selon le procédé de Shapiro et Heath⁸²⁾ a donné accès à un mélange des diméthyl-3,3 et -4,4 cyclopentènes (50/50). Remarquons que la réaction de désulfuration-décarboxylation du dérivé thionocarbonate du diol-1,2 72 avec de la triméthylphosphite ou du nickel de Raney selon le procédé de Corey et al.^{83,84)} n'a pas abouti à la formation de la cyclo-oléfine attendue.

82) R.H. Shapiro et M.J. Heath, J.Amer.Chem.Soc., 89, 5734 (1967).

83) E.J. Corey et R.A.E. Winter, ibid., 85, 2677 (1963).

84) E.J. Corey, F.A. Carey et R.A.E. Winter, ibid., 87, 934 (1965).

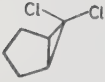
2.2.2. - Etudes cinétiques du réarrangement thermique cyclopropyl-allyle

Les études cinétiques du réarrangement thermique cyclopropyl-allyle pour 63, 64, 65 et 66 dans divers solvants aprotiques de polarité variable ont mené à la détermination des constantes de vitesse de 1^{er} ordre à diverses températures ainsi que des paramètres d'activation qui en découlent. Ces valeurs sont reportées dans les tableaux IV et V.

Les vitesses de réarrangement sont sensibles à la polarité du milieu. Celles-ci varient plus nettement dans le cas du dichloro-6,6 bicyclo[3,1,0]hexane 63 que du dibromo-6,6 bicyclo[3,1,0]hexane 64. Si l'on prend pour chaque composé étudié 63 et 64 la valeur de la constante de vitesse de 1^{er} ordre déterminée dans le benzène à 100° comme valeur standard ($k_{rel} = 1,0$), on observe, dans le sens benzène, chloroforme-d, chloroforme et acétonitrile, les deux distributions de k_{rel} suivantes (100°) : pour 63, on a 1,0; 6,2; 11,8; 66,3. Pour 64, on a 1,0; 1,8; 3,6 et 16,7. On peut constater également que la réactivité des composés gem-dibromés est supérieure dans tous les cas à celle des composés gem-dichlorés, le rapport de réactivité Br/Cl étant de 59 (CH_3CN , 100°), 71 (CHCl_3 , 100°), 234 (C_6H_6 , 100°) pour les composés 63 et 64 (Tableau IV) et de 109 (CH_3CN , 100°) pour 65 et 66 (Tableau V). Ces valeurs sont de l'ordre des grandeurs observées pour les propriétés de nucléofugacité des halogènes comme groupements partants et suivent la série d'aisance de départ

Br > Cl > F⁹⁰⁾. La présence du groupement gem-diméthyle dans 65 et 66 n'a qu'une influence minime sur la diminution de la vitesse de réarrangement et provoque un abaissement correspondant de la vitesse de 3,0 pour les dérivés gem-dichlorés 63 et 65 et de 1,6 pour les dérivés gem-dibromés 64 et 66 dans l'acétonitrile à 100° (Tableaux IV et V). Dans tous les cas, les produits de réaction identifiés correspondent bien aux seuls produits de réarrangement cyclopropyl-allyle attendus. Si l'on porte le logarithme des constantes de vitesse de 1^{er} ordre (sec⁻¹) pour les composés 63 et 64 déterminées à 100° dans l'acétonitrile, le chloroforme et le benzène par rapport aux valeurs du paramètre empirique $\rho^{89,90)}$ de polarité du solvant (respectivement 71,3; 63,2; 54,0), on obtient pour 63 et 64 des droites dont les coefficients de corrélation sont $r = 0,998$ et $r = 0,996$ respectivement. Les pentes ont des valeurs $m \approx 0,1$ pour 63 et $\approx 0,07$ pour 64 (fig. 10).

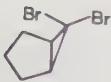
Tableau IV - Résultats cinétiques du réarrangement thermique cyclopropyl-allyle de 63 dans divers solvants aprotiques

Composé	Solvant (Z)	T (°C) (± 0,5°)	k (sec ⁻¹)	ΔH [‡] (kcal/mole)	ΔS [‡] (u.e.)
 <u>63</u> a)	CH ₃ CN (71,3)	140	12,23 (± 0,05) × 10 ⁻⁴	22,8	-17,
		130	6,75 (± 0,04) × 10 ⁻⁴		
		120	2,89 (± 0,04) × 10 ⁻⁴		
		110	1,32 (± 0,18) × 10 ⁻⁴		
		<u>100</u>	<u>5,80 × 10^{-5b)}</u>		
	CHCl ₃ (63,2)	150	5,02 (± 0,09) × 10 ⁻⁴	23,4	-18,
		140	2,34 (± 0,06) × 10 ⁻⁴		
		130	1,20 (± 0,02) × 10 ⁻⁴		
		<u>100</u>	<u>1,02 × 10^{-5b)}</u>		
	CHCl ₃ -d	150	2,37 (± 0,15) × 10 ⁻⁴	23,2	-20,
		140	1,35 (± 0,16) × 10 ⁻⁴		
		130	6,52 (± 0,11) × 10 ⁻⁵		
		125	3,86 (± 0,05) × 10 ⁻⁵		
		<u>100</u>	<u>5,43 × 10⁻⁶ b)</u>		
	C ₆ H ₆ (54,0)	180	6,60 (± 0,20) × 10 ⁻⁴	26,9	-14,
		170	3,28 (± 0,40) × 10 ⁻⁴		
		160	1,58 (± 0,04) × 10 ⁻⁴		
		<u>100</u>	<u>8,75 × 10⁻⁷ b)</u>		

a) Concentration initiale 10-15 % p/p.

b) Valeurs extrapolées à partir des constantes calculées à d'autres températures.

Tableau IV - Résultats cinétiques du réarrangement thermique
(suite) cyclopropyl-allyle de 64 dans divers solvants aprotiques

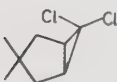
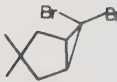
Composé	Solvant (Z)	T (°C) (± 0,5°)	k (sec ⁻¹)	ΔH [‡] (kcal/mole)	ΔS [‡] (u.e.)
 <u>64</u> a)	CH ₃ CN (71,3)	80	8,53(±0,22)×10 ⁻⁴	17,4	-23,6
		70	4,15(±0,07)×10 ⁻⁴		
		60	1,80(±0,14)×10 ⁻⁴		
		<u>100</u>	<u>3,42×10⁻³ b)</u>		
	CHCl ₃ (63,2)	<u>100</u>	<u>7,29(±0,17)×10⁻⁴</u>	21,3	-16,1
		90	2,88(±0,21)×10 ⁻⁴		
		80	1,36(±0,15)×10 ⁻⁴		
	CHCl ₃ -d	<u>100</u>	<u>3,68(±0,08)×10⁻⁴</u>	17,2	-29,7
	C ₆ H ₆ (54,0)	120	6,96(±0,19)×10 ⁻⁴		
		110	3,42(±0,12)×10 ⁻⁴		
		<u>100</u>	<u>2,05(±0,20)×10⁻⁴</u>		

a) Concentration initiale 10-15 % p/p.

b) Valeurs extrapolées à partir des constantes calculées à d'autres températures.

Tableau V -

Résultats cinétiques du réarrangement thermique
cyclopropyl-allyle de 65 et 66 dans CH_3CN

Composé	Solvant (Z)	T (°C) $\pm 0,5^\circ$	k (sec ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mole)	$\Delta S^\ddagger$ (u.e.)
 <u>65</u> a)	CH_3CN (71,3)	160	$14,65(\pm 0,06) \times 10^{-4}$	22,2	-20,9
		150	$7,74(\pm 0,16) \times 10^{-4}$		
		140	$3,99(\pm 0,31) \times 10^{-4}$		
		<u>100</u>	<u>$1,96 \times 10^{-5}$ b)</u>		
 <u>66</u> a)	CH_3CN (71,3)	90	$9,77(\pm 0,18) \times 10^{-4}$	19,7	-18,2
		80	$4,89(\pm 0,20) \times 10^{-4}$		
		70	$1,87(\pm 0,08) \times 10^{-4}$		
		<u>100</u>	<u>$2,14 \times 10^{-3}$ b)</u>		

a) Concentration initiale 10-15 % p/p.

b) Valeurs extrapolées à partir des constantes calculées à d'autres températures.

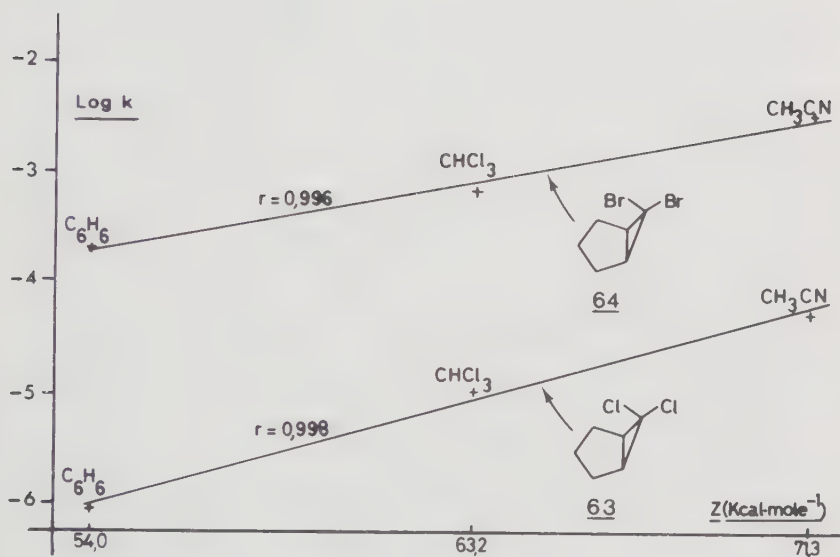


Fig. 10 - Tracé des valeurs du logarithme des constantes de vitesse $\log k$ pour les réarrangements cyclopropylallyle de **63** et **64** à 100° en fonction du paramètre Z (kcal/mole) des solvants aprotiques utilisés.

2.3. - Discussion

2.3.1. - Effet de la polarité du solvant sur les vitesses de réarrangement. Choix du paramètre Z ^{89,90)}

Hughes et Ingold⁸⁵⁾ ont proposé dans une théorie qualitative que les constantes de vitesse de réactions donnant lieu à la création de charges ioniques durant le passage à l'état de transition augmentaient avec la polarité du milieu entourant les réactifs et le complexe activé. La polarité du solvant, dont il n'existe pas une définition précise, est liée au pouvoir de solvation qui dépend à son tour de diverses forces intermoléculaires entre soluté et solvant. Plusieurs auteurs⁸⁶⁻⁹³⁾ ont alors essayé de donner une description plus quantitative de la polarité d'un solvant et ont décrit un certain nombre de "paramètres empiriques" de mesure de la polarité, dits "microscopiques" et basés sur une réaction chimique ou une propriété moléculaire de référence. Ces

85) E.D. Hughes et C.K. Ingold, J.Chem.Soc., 244 (1935).

86) E. Grunwald et S. Winstein, J.Amer.Chem.Soc., 70, 846 (1948).

87) A. Diaz, I. Lazdins et S. Winstein, ibid., 90, 6546 (1968).

88) K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann et F. Bohlmann, Liebigs Ann.Chem., 661, 1 (1963).

89) E.M. Kosower, J.Amer.Chem.Soc., 80, 3253, 3261, 3267 (1958).

90) E.M. Kosower, "An Introduction to Physical Organic Chemistry", J. Wiley, New York (1968).

91) C. Reichardt, Angew.Chem., 77, 30 (1965).

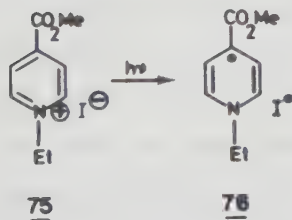
92) M.R.J. Dack, Chem.Britain, 6, 347 (1970).

93) L.G.S. Brooker, G.H. Keyes et D.W. Heseltine, J.Amer.Chem.Soc., 73, 5350 (1951).

paramètres ont le grand avantage, par rapport à un paramètre "macroscopique" comme la constante diélectrique ϵ , de décrire l'influence des molécules de solvant autour de l'état initial et l'état de transition d'un système chimique en réaction. Le degré de solvation de ces états aura une influence décisive sur la vitesse de réaction du système.

Les paramètres basés sur une transition électronique 88-90) comme modèle de référence microscopique ($D^+A^- \rightarrow DA$) apparaissent comme étant spécialement bien appropriés pour une comparaison avec des processus cinétiques pouvant donner lieu à la formation de charges ioniques dans l'état de transition de la transformation. Kosower^{89,90)} a trouvé que la bande d'absorption de transfert de charge d'iodures d'alkyl-1 pyridiniums est extrêmement sensible aux effets de solvants et a défini le paramètre de solvant $\underline{Z}$ pour les énergies de transition électronique de l'iodure d'éthyl-1 carbométhoxy-4 pyridinium (schéma 24).

Schéma 24



La valeur de $\underline{Z}$ pour un solvant est l'énergie de transition associée à la bande d'absorption observée à la plus grande longueur d'onde pour l'iodure de pyridinium. ($Z = h\nu$ où ν est la fréquence de la radiation provoquant la bande d'absorption, $h\nu$ en ergs/molécule. La transformation en kcal/mole donne $Z = 2,859 \times 10^4 / \lambda$ (nm) où λ est la longueur d'onde.) De fortes valeurs de $\underline{Z}$ correspondent à une énergie de transition élevée. La bande intermoléculaire de transfert de charge⁹¹⁾ se trouve d'autant plus aux courtes longueurs d'onde (effet hypsochromique) que la stabilisation de la paire ionique 75 par le solvant dans l'état fondamental est plus forte par rapport à l'état excité plus faiblement polaire 76. Les valeurs de $\underline{Z}$ ainsi mesurées fournissent donc une mesure empirique du pouvoir de solvation d'un solvant par rapport à la paire ionique 75.

Nous considérons que les différences de vitesse assez modérées que nous observons de solvant en solvant sont en accord avec le fait admis que ces réactions d'ouverture de cycle sont de nature concertée⁵⁵⁻⁶³⁾. La bonne corrélation des vitesses de réactions avec les valeurs des paramètres $\underline{Z}$ de Kosower^{89,90)} indique que les réarrangements thermiques cyclopropyl-allyle de 63 et 64 impliquent le développement d'un même degré de séparation des charges dans l'état de transition d'ouverture de cycle dans les solvants considérés. Un même type de mécanisme d'ouverture de cycle doit être opérant pour 63 et 64 dans les solvants envisagés.

Les pentes, qui ont été définies par Winstein et al.^{86,87)} à l'aide du paramètre $\underline{m}$, sont une mesure de la susceptibilité de la réaction à la polarité du solvant. Elles sont faibles et suggèrent que le développement de charges ioniques dans l'état de transition d'ouverture du cyclopropane pour 63 et 64 soit restreint. Il est raisonnable en conséquence d'admettre la seule formation d'une paire ionique dans l'état de transition pour le réarrangement. A titre de comparaison, on peut rappeler qu'il a été attribué⁸⁶⁾ une valeur de pente $\underline{m} = 1,0$ à la réaction standard de solvolysé du chlorure de t-butyle dans des solvants de pouvoir ionisant divers (Y) parce que son mécanisme de solvolysé était considéré comme étant fermement de type S_N1 , donnant lieu ainsi à la création d'un carbocation particulièrement dégagé et stabilisé. Mentionnons que la solvolysé, au mécanisme similaire, du bromure de t-butyle fournit une valeur de la pente $\underline{m} = 0,90$. Il existe peut-être un parallèle entre ces valeurs et celles que nous avons trouvées pour les réarrangements thermiques cyclopropyl-allyle de 63 et 64.

Ces résultats se rapprochent donc de ceux obtenus par DeSelms et Combs⁹⁴⁾ qui ont montré l'effet de la constante diélectrique d'un certain nombre de solvants aprotiques sur le réarrangement thermique du dichloro-3,3 exo-tricyclo[3,2,1,0^{2,4}] octane, et l'ont discuté en termes d'intervention d'une paire

94) R.C. DeSelms et C.M. Combs, J.Org.Chem., 28, 2206 (1963).

ionique intermédiaire lors de la réaction d'ouverture de cycle. Par ailleurs, les écarts observés par ces auteurs pour les constantes de vitesse de solvant en solvant sont du même ordre de grandeur que ceux que nous avons observés dans le cas du réarrangement de 63 et 64.

Nos résultats se rapprochent également de ceux de Fleming et Thomas⁶⁵⁾ qui avancent aussi la possibilité de l'intervention d'une paire ionique très intime pour le réarrangement thermique de chlorures de cyclopropyle en chlorures d'allyle afin d'expliquer la stéréospécificité de recapture de l'halogène.

Les valeurs négatives relativement larges des entropies d'activation $\Delta S^\ddagger$ (tableaux IV et V) indiquent que le réarrangement cyclopropyle-allyle progresse par un état de transition très ordonné. Ce fait expérimental soutient notre proposition de la formation d'une paire ionique serrée dans l'état de transition d'ouverture du cyclopropane. Des valeurs de $\Delta S^\ddagger$ semblables ont été observées par Schaffner et al.^{95,96)} pour le réarrangement thermique cyclopropyle-allyle de l'endo acétyl-5 méthyl-5 bicyclo[2,1,0]pentane ainsi que par Duffey, Minyard et Lane⁹⁷⁾ lors de leur étude du réarrangement thermique du dibromo-1,1 cis-diméthyl-2,3 cyclopropane dans le kérosène.

95) J.P. Grosclaude, H.-U. Gonzenbach, J.C. Perlberger et K. Schaffner, J.Amer.Chem.Soc., 97, 4147 (1975); Chimia, 29, 528 (1975).

96) J.P. Grosclaude, H.-U. Gonzenbach, J.C. Perlberger et K. Schaffner, Helv.Chim.Acta, 59, 2919 (1976).

97) D.C. Duffey, J.P. Minyard et R.H. Lane, J.Org.Chem., 31, 3865 (1966).

2.3.2. - Effet de l'halogène sur les vitesses de réarrangement

Reese et al.⁹⁸⁾ ont fait remarquer que l'étape déterminante de vitesse lors du réarrangement thermique cyclopropyle-allyle devait consister en une fission hétérolytique concertée fournissant un anion halogénure et un carbocation allylique. On s'attend alors à ce que la vitesse de réarrangement dépende de la nature de l'halogène partant et de la stabilité du carbocation intermédiaire. De manière générale, plusieurs auteurs⁹⁸⁾ ont constaté, de façon plus ou moins qualitative, que les dérivés gem-dibromés-6,6 des systèmes bicyclo[3,1,0]hexanique et oxa-3 bicyclo[3,1,0]hexanique se réarrangent sous des conditions plus douces que les dérivés analogues gem-dichlorés-6,6. L'ouverture de dérivés cyclopropaniques fluorés appropriés semble exiger des conditions encore plus brutales⁹⁸⁾. Les résultats observés pour le réarrangement thermique des dihalogéno-6,6 bicyclo[3,1,0]hexanes montrent, en accord avec l'observation générale^{99,100)} que le brome est un meilleur groupement partant que le chlore. L'influence de substituants halogènes sur le reste de la structure moléculaire se manifeste souvent en une compétition entre un effet inductif preneur négatif -I et un effet mésomère donneur positif +M. Ce dernier effet ne semble être important¹⁰¹⁻¹⁰³⁾ que dans le cas du fluor, atome de petite taille.

8) M.S. Baird, D.G. Lindsay et C.B. Reese, J.Chem.Soc.(C), 1173 (1969). et références citées.

9) Voir réf. 90).

Lors du processus d'ionisation de l'halogène accompagnant le réarrangement thermique cyclopropyle-allyle des systèmes dihalogéno-6,6 bicyclo[3,1,0]hexanes, l'effet preneur -I de l'halogène restant doit agir sur la stabilité du carbo-cation en voie de formation. Le chlore exerçant un effet inductif preneur -I plus grand que celui du brome (électro-négativité selon Pauling : Cl = 3,0; Br = 2,8), on s'attend à ce que le cation intermédiaire soit plus déstabilisé en présence d'un substituant chlore que brome. Par suite, le contenu énergétique du cation allylique chloré est plus grand. En conséquence, ce dernier se formera moins facilement que l'analogue bromé.

2.3.3. - Effet du groupement gem-diméthyle-3,3 sur
les vitesses de réarrangement

DeSelms et Kreibich⁶⁶⁾ ont observé que l'introduction d'un groupe gem-diméthyle en position C(3) du système dichloro-6,6 oxa-2 bicyclo[3,1,0]hexane 61 provoquait un abaissement de la vitesse de réarrangement cyclopropyle-allyle du facteur remarquable de 904 par rapport au système parent dans le benzonitrile à 60°.

-
- 100) A. Streitwieser Jr., Chem.Rev., 56, 571 (1956).
101) G.A. Olah, Y.K. Mo et Y. Halpern, J.Amer.Chem.Soc., 94, 3551 (1972).
102) G.A. Olah, G. Liang et Y.K. Mo, J.Org.Chem., 39, 2394 (1974).
103) B. Halton; H.M. Hügel et D.P. Kelly; P. Müller et U. Burger, J.Chem.Soc. Perkin II, 258 (1976).

Ces auteurs⁶⁶⁾ semblent avoir choisi des modèles plutôt complexes pour effectuer leur étude. Leur produit gem-dichloré 61 donne lieu à la formation de 2 produits d'ouverture isomères dans un rapport de 1:1 lors du réarrangement cyclopropyle-allyle. Le produit gem-dichloré gem-diméthylé 62 correspondant donne la réaction d'ouverture du cyclopropane attendue, suivie d'une réaction d'élimination d'acide chlorhydrique. Elle se termine enfin par l'ouverture de l'oxacyclohexadiène-1,3 monochloré formé pour donner du chloro-2 méthyl-5 hexadiénal-2,4. Ce genre de faits, tout en ne contribuant en rien à l'objectif fixé, peut causer des complications et affecter la clarté de la situation cinétique. Dans un tel contexte, il est difficile d'être absolument sûr que la réaction de réarrangement cyclopropyle-allyle représente réellement l'étape déterminante de vitesse du profil énergétique de cette séquence réactionnelle.

Il est généralement reconnu que la substitution par des groupements alkyles favorise la formation ou la stabilité de composés cycliques et que l'influence stabilisante est spécialement grande lorsqu'il s'agit d'une substitution par des groupes alkyles geminés. L'hypothèse de Thorpe-Ingold¹⁰⁴⁾ propose la déformation d'angle de liaison pour expliquer ce phénomène. La théorie générale veut que seuls les atomes de

04) Pour une revue de ces travaux, voir : C.K. Ingold et J.F. Thorpe, J.Chem.Soc., 1318 (1928); pour des références, voir : F.G. Bordwell, C.E. Osborne et R.D. Chapman, J.Amer.Chem.Soc., 81, 2698 (1959).

carbone tétrasubstitués de façon équivalente possèdent des angles tétraédriques exacts ($109,5^\circ$). Par contre, si l'angle de liaison entre deux substituants donnés sur un carbone est plus grand que $109,5^\circ$, l'hypothèse de Thorpe-Ingold¹⁰⁴⁾ veut que l'angle entre les deux substituants restants diminue par voie de compensation. Sur cette base, le propane aurait un angle C-C-C agrandi (Ingold¹⁰⁵⁾ l'a estimé à $115,3^\circ$) et, par conséquence, un angle H-C₂-H réduit. Toutefois, cette hypothèse n'a jamais reçu une confirmation expérimentale nette. Néanmoins, Schleyer¹⁰⁶⁾, par une étude du degré de développement de liaisons hydrogène intramoléculaires existant dans des propanediols-1,3 substitués en position C(2) apporte un soutien à l'hypothèse de Thorpe-Ingold¹⁰⁴⁾.

Il a été montré effectivement que l'effet gem-diméthyle a une influence assez importante (facteur 10-150) sur certaines vitesses de fermeture¹⁰⁷⁾ ou d'ouverture de cycles¹⁰⁸⁾ par augmentation respectivement diminution de ces vitesses par rapport au système parent non substitué. Bruice et Bradbury¹⁰⁹⁾ ont étudié l'influence de substituants en position C(3) sur la vitesse de l'hydrolyse alcaline de l'anhydride glutarique. La tendance générale de la substitution

105) C.K. Ingold, J.Chem.Soc., 119, 305 (1921).

106) P.v.R. Schleyer, J.Amer.Chem.Soc., 83, 1368 (1961).

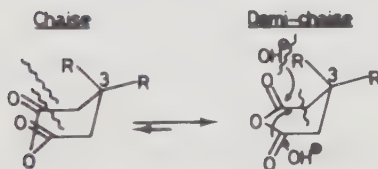
107) R.F. Brown et N.M. van Gulick, J.Org.Chem., 21, 1046 (1956).

108) M.S. Newman et R.J. Harper Jr., J.Amer.Chem.Soc., 80, 6350 (1958).

109) T.C. Bruice et W.C. Bradbury, ibid., 87, 4838 (1965) et articles postérieurs dans cette série.

consiste en une réduction de ces vitesses de solvolysse. Dans le cas d'un groupement gem-diméthyle, la vitesse est 13 fois plus lente que pour le système parent dans le dioxanne-eau à 50 % v/v à 30°. Après avoir déterminé que la conformation des anhydrides glutariques est essentiellement de type demi-chaîse, les auteurs montrent que, si l'état de transition lors de l'attaque de OH^- possède un caractère appréciable sp^3 , cette attaque, qu'elle se fasse sur la face supérieure ou inférieure de l'anhydride glutarique, conduit à une interaction-1,3 entre R et l' OH^- attaquant ou l'oxygène du carbonyle attaqué (schéma 25).

Schéma 25



Les auteurs proposent alors que l'effet retardateur de vitesse soit dû à un effet stérique du substituant en C(3) de l'anhydride glutarique. La stéréochimie du substituant est déterminante et seul le groupement R en position axiale intervient dans la différence des vitesses observées (schéma 25).

Un effet stérique d'un groupe gem-diméthyle retardateur de vitesse a été signalé également par Schleyer et al.¹¹⁰⁾ pour expliquer la diminution des vitesses d'acétolyse de p-tosylates de diméthyl-6,6 exo et endo-norbornyle-2 par rapport aux épimères parents norbornyle-2 (pour les composés exo, facteur de 25 de diminution de vitesse à 25°, pour les composés endo, facteur de 19 de diminution de vitesse à 25°). Dans la série endo, cet effet représente selon ces auteurs¹¹⁰⁾ un cas significatif de "décélération stérique" (état de transition plus encombré que l'état fondamental) de la vitesse de réaction d'acétolyse.

L'effet gem-diméthyle a encore été discuté sur une base thermodynamique par Allinger et Zalkow¹¹¹⁾ mais ne devrait pas intervenir sous cette forme pour le cas particulier de notre type de réaction car cet effet dépend de transformations cycle-chaîne et de la libre rotation de la forme chaîne⁶⁶⁾.

Il apparaît difficile d'établir une distinction et une attribution univoque d'un effet responsable qui rationalise l'abaissement pratiquement insignifiant de la vitesse de réarrangement cyclopropyle-allyle des composés gem-diméthylés 65 et 66 par rapport aux composés parents 63 et 64 (3,0 pour 63/65 dans CH₃CN à 100°; 1,6 pour 64/66 dans CH₃CN

110) Voir réf. 29).

111) N.L. Allinger et V. Zalkow, J.Org.Chem., 25, 701 (1960).

à 100°). Un effet stérique marqué du groupement gem-diméthyle, se traduisant par un empêchement au mouvement des chlore-syn et brome-syn, n'existe apparemment pas. L'abaissement de vitesse moins prononcé pour les composés bromés que chlorés pourrait trouver une explication dans les longueurs de liaison carbone-halogène qui sont de 1,76 Å (C-Cl) et 1,94 Å (C-Br) normalement. Le brome serait alors stériquement un peu plus dégagé que le chlore malgré les interactions non liantes théoriquement plus importantes que le brome subit avec le méthyl-syn par rapport au chlore. On remarque, inversement, que ces mêmes interactions non liantes pourraient résulter aussi en une "assistance stérique" à l'ionisation plus forte pour le brome que le chlore (état fondamental plus encombré que l'état de transition) et expliquer également le résultat observé.

2.4 - Conclusion

L'étude cinétique du réarrangement thermique cyclopropyle-allyle dans divers solvants aprotiques dipolaires des systèmes dichloro-6,6 et dibromo-6,6 bicyclo[3,1,0]hexanes 63 et 64 et des dérivés analogues gem-diméthylés-3,3 65 et 66 a permis de relever les points suivants :

- a) Les vitesses de réaction d'ouverture du cyclopropane pour les systèmes envisagés sont sensibles au changement de polarité du milieu.
- b) Les dérivés gem-dibromés réagissent, dans tous les cas, plus rapidement que les dérivés gem-dichlorés. Un éventuel effet d'empêchement stérique des substituants gem-diméthyles au mouvement des halogènes ne se manifeste pas.
- c) La présence de substituants gem-diméthyle en position C(3) du système bicyclo[3,1,0]hexane ne réduit que très peu la vitesse de réarrangement des dérivés chlorés aussi bien que bromés par rapport aux systèmes non substitués correspondants.

En conséquence, nous estimons que nos résultats sont plus compatibles avec l'intervention d'un processus ionique de dissociation - recombinaison de l'halogène qu'un processus non-ionique de type sigmatropique de transfert d'halogène lors du réarrangement cyclopropyle-allyle des systèmes envisagés.

Selon une proposition de Jefford^{59,112)}, le processus

112) C.W. Jefford dans R.M. Moriarty et C.W. Jefford "Organic Chemistry A problems Approach", W.A. Benjamin, Inc. (1975) p. 396.

d'ionisation de l'halogène devrait provoquer un aplatissement du cycle cyclopropanique par rapport au cycle cyclopentanique du système original bicyclo[3,1,0]hexane, facilitant par là même le départ de l'halogène disposé de manière syn. Dans le cas des dérivés gem-diméthylés, le processus d'ionisation accompagné du phénomène d'aplatissement provoque un éloignement du méthyle syn axial du centre réactionnel et une décompression stérique dans le système. On peut alors admettre que les interactions non liantes entre groupement méthyle-axial et halogènes-syn seront moins accentuées et de même ordre de grandeur pour le brome et le chlore dans les états de transition respectifs d'ouverture du cyclopropane par rapport à ces mêmes interactions qui sont prononcées dans les états fondamentaux respectifs et plus grandes pour le brome que le chlore. Ce schéma illustre le mécanisme ionique de dissociation - recombinaison qui a été proposé et supporte les résultats cinétiques observés, car si l'on avait affaire à un mécanisme de transfert sigmatropique non-ionique de l'halogène, l'on pourrait s'attendre à ce que le phénomène d'aplatissement invoqué par Jefford^{59,112}) n'ait pas lieu à l'instant même où la réaction se produit. La conséquence serait que les interactions non liantes décrites plus haut pourraient rester fortes dans les états de transition pour le réarrangement et que les dérivés gem-diméthylés gem-dibromés s'ouvrent à une vitesse comparable à celle des dérivés gem-diméthylés gem-dichlorés.

3. - La synthèse et la solvolysé des benzoates de cyclobutène-2 yle et méthyl-2 cyclobutène-2 yle

3.1. - Introduction

Les cations allyliques forment un sous-groupe important de la classe des cations alcéniques qui combinent une double liaison carbone-carbone et un carbone tricoordiné porteur d'une charge positive. Dans les cations allyliques, la double liaison relie les carbones se trouvant en α, β du carbone porteur de la déficience électronique. Elle y exerce un effet stabilisant sur le centre chargé positivement^{45,113)}.

Deno et al.¹¹⁴⁾, Sorensen¹¹⁵⁾ ont pu montrer que les cations allyliques sont suffisamment stables pour être observés comme espèces à longue durée de vie dans des solutions de H_2SO_4 concentré. Deno et al.¹¹⁴⁾ montrèrent plus tard qu'une variété de cations allyliques cycliques (cyclopentényles et cyclohexényles) et acycliques pouvaient être formés à partir d'alcools et de diènes et caractérisés par spectroscopie (rmn, ir, uv), à la condition toutefois que les parties terminales du système allylique soient toutes substituées. Pour Deno et al.¹¹⁴⁾, les données spectroscopiques sont en accord avec le fait largement accepté que les cations

113) C.A. Vernon, J.Chem.Soc., 423, 4462 (1954).

114) N.C. Deno dans "Carbonium Ions" Vol.II, G.A. Olah et P.v.R. Schleyer, éd. Interscience, New York (1970) p. 783 et références citées.

115) T.S. Sorensen, J.Amer.Chem.Soc., 89, 3782, 3794 (1967).

allyliques existent sous forme d'hybrides de résonance où la charge positive peut résider sur chaque carbone terminal (schéma 26).

Toutefois, les calculs théoriques sont en désaccord quant à la distribution de la charge positive dans le cation allylique acyclique. La théorie de la simple résonance prévoit que la charge positive réside sur chaque carbone terminal, des calculs semi-empiriques¹¹⁶⁾ et ab initio¹¹⁷⁾ (LCAO-MO SCF) font une prédiction similaire (schéma 26). Des calculs de mécanique quantique basés sur la théorie des liaisons de valence (TLV, VB method)^{118,119)} prédisent cependant la localisation d'une part significative de la charge positive sur C(2). Ceci suggère la contribution d'une forme de résonance possédant une liaison π C(1)-C(3) (schéma 27).

Schéma 26

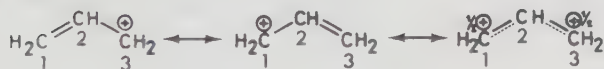
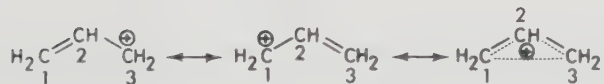


Schéma 27



116) D.T. Clark et G. Smale, Tetrahedron, **25**, 13 (1969).

117) D.T. Clark et D.R. Armstrong, Theor.Chim.Acta (Berlin) **13**, 365 (1969).

118) D.M. Hirst et J.W. Linnett, J.Chem.Soc., 1035 (1962).

119) M. Simonetta et E. Heilbronner, Theor.Chim.Acta (Berlin) **2**, 228 (1964).

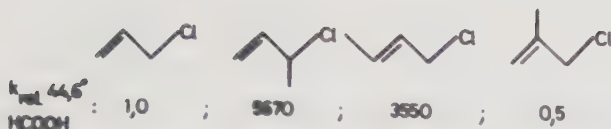
Olah et Comisarow¹²⁰⁾ ont montré que les spectres de ^1H -rmn de solutions des cations allylique et méthyl-2 allylique dans $\text{SbF}_5\text{-SO}_2$ révélaient un déblindage important des protons méthiniques et méthyliques, suggérant une forte contribution de l'interaction $1,3\pi$ dans ces cations. Fraenkel et Farnum¹²¹⁾ ont calculé le déplacement chimique en ^1H -rmn des protons méthiniques et méthyliques de ces mêmes systèmes et estiment que la distribution de charge presque uniforme confirme beaucoup mieux les résultats obtenus par la théorie des liaisons de valence (TLV)^{118,119)} que par la méthode LCAO-MO-SCF¹¹⁷⁾. Les déplacements chimiques calculés ont, par ailleurs, une concordance remarquable avec les déplacements observés expérimentalement par Olah et Comisarow¹²⁰⁾.

Toutefois, Vernon¹¹³⁾ a pu montrer que la mise en place d'un méthyle en position C(2) du chlorure d'allyle produit un abaissement de la vitesse de formolyse d'un facteur de 2 par rapport au chlorure d'allyle, alors que des substitutions en positions terminales augmentaient la vitesse d'un facteur de $10^{3,5}$ (schéma 28).

120) G.A. Olah et M.B. Comisarow, *J.Amer.Chem.Soc.*, **86**, 5682 (1964).

121) G. Fraenkel et D.G. Farnum "Carbonium Ions" Vol. I, G.A. Olah et P.v.R. Schleyer éd. Interscience, New York (1968) p. 237.

Schéma 28

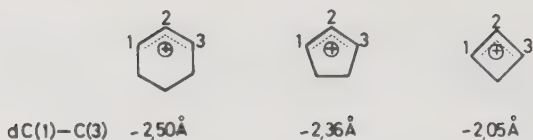


De même, Streitwieser et Bush¹²²⁾ montrent que la mise en place d'un phényle en position C(2) du p-tosylate d'allyle ne produit aucun effet marqué sur les vitesses d'acétolyse et de formolyse.

Potentiellement, la possibilité d'une interaction $1,3\pi$ devrait être plus prononcée dans les cations allyliques alicycliques de 6 à 4 atomes de carbone, du fait que la partie allylique doit alors satisfaire à une conformation imposée par la géométrie de la structure cyclique. C'est ainsi qu'en allant du cation cyclohexényle au cation cyclobutényle, la distance entre les carbones terminaux du système allylique décroît, ce qui faciliterait l'interaction $1,3\pi$ ^{123,124)} et augmenterait la charge positive dans la position C(2) médiane du système allylique (schéma 29).

-
- 122) A. Streitwieser Jr. et J.B. Bush, résultats non publiés, rapportés dans A. Streitwieser Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", Wiley, New York (1961) p. 361.
- 123) T.S. Sorensen, J.Amer.Chem.Soc., **91**, 6398 (1969).
- 124) N.C. Deno, "Progress in Physical Organic Chemistry", Interscience, Vol. 2, 129 (1964).

Schéma 29



Ainsi, Sorensen¹²³⁾ indique que le déplacement chimique en rmn du proton en C(2) du cation cyclopentényle vers les champs faibles est plus important que le déplacement du même proton dans le cation cyclohexényle, ce qui est en accord avec une interaction $1,3\pi$ plus prononcée dans les ions cycliques à cinq maillons.

Toutefois, Sliwinski¹²⁵⁾ a pu montrer que l'introduction d'un méthyle en C(2) du fragment allylique des dinitro-3,5 benzoates de cyclopentényle et de cyclohexényle ne produisait qu'un effet négligeable sur les vitesses d'hydrolyse de ces composés alors que l'introduction d'un méthyle sur les positions terminales du système allylique du dérivé cyclohexényle résultait en une accélération de la vitesse d'un facteur de $10^{3,2}$ environ dans l'acétone aqueuse à 60 % (25°). L'interaction $1,3\pi$ est particulièrement forte dans le cation cyclobutényle comme l'ont rapporté Katz et Gold¹²⁶⁾ lors de leurs études spectroscopiques de cations cyclobutényles polyméthylés et halogénés sous forme de chloroaluminates dans

125) W. Sliwinski, Thèse de doctorat, Université de Princeton (USA) 1971.

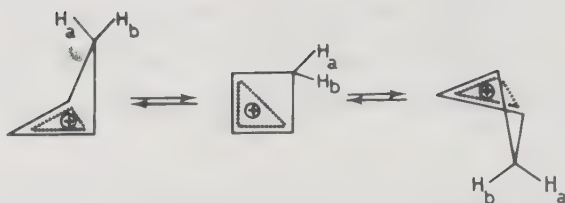
126) T.J. Katz et E.H. Gold, J.Amer.Chem.Soc., 86, 1600 (1964).

CH_2Cl_2 . Ces cations montrent par spectroscopie de ^1H -rmn et uv des caractéristiques intermédiaires entre celles des cations allyliques simples et celles de cations cyclopropényles. Les auteurs concluent donc à une importante participation du caractère homocyclopropényle dans les cations cyclobutényles.

Ces résultats sont confirmés par Olah et al.^{127,128)} qui montrent par spectroscopie de ^1H -rmn et de ^{13}C -rmn l'influence transannulaire dans les cations cyclobutényles engendrés en milieu super-acide. Une délocalisation de type homoaromatique culmine nettement dans le cation non substitué, si bien que ce système représente en fait le cation homocyclopropényle^{127,128)} pur. De plus, le cation cyclobutényle tend à acquérir une conformation pliée, comprenant deux formes limites s'équilibrant, via le cation cyclobutényle planaire, par un lent processus d'inversion de cycle (schéma 30)^{127,128)}.

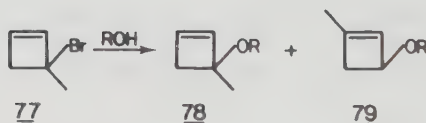
-
- 127) G.A. Olah, J.S. Staral et G. Liang, J.Amer.Chem.Soc., **96**, 6233 (1974)
128) G.A. Olah, J.S. Staral, R.J. Spear et G. Liang, ibid., **97**, 5489 (1975).

Schéma 30



De leur côté, Kiefer et Roberts¹²⁹⁾ ont entrepris une étude de la nature du cation formé au cours de la solvolysé dans EtOH aq. à 80 % du bromo-3 méthyl-3 cyclobutène 77 (schéma 31).

Schéma 31



Ce composé a une réactivité solvolytique inférieure à celle du bromo-3 cyclohexène dans les mêmes conditions. Les auteurs¹²⁹⁾ proposent alors que des effets de tension et de conformation doivent être considérés pour évaluer la vitesse observée. Sur la base de l'hypothèse d'un ralentissement de vitesse de l'ordre de 10^3 à 10^5 à cause de ces effets et de l'utilisation

129) E.F. Kiefer et J.D. Roberts, J.Amer.Chem.Soc., 84, 784 (1962).

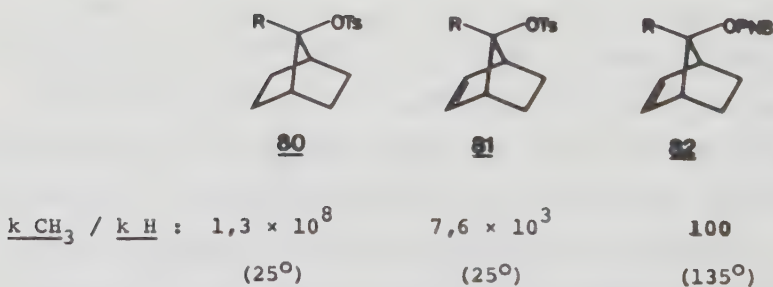
d'un modèle hypothétique, (un bromure d'allyle dont la constante de vitesse de solvolysse se situerait aux 2/3 des constantes de vitesse de solvolysse des bromures de diméthyl-1,3 allyle et méthyl-1 allyle afin d'approcher la substitution terminale de 77) Kiefer et Roberts¹²⁹⁾ concluent que la vitesse observée pour 77 est en fait accélérée d'un facteur de 10^3 à 10^5 par rapport à celle prédite sur la base de leur modèle arbitraire. Ils attribuent cette différence à la manifestation d'une interaction 1,3 π importante dans le système cyclobutényle.

En résumé, deux techniques d'investigation de structure d'entités chargées positivement donnent apparemment des résultats divergents pour la nature des cations allyliques aliphatiques et alicycliques. Seul, le cas du cation cyclobutényle semble faire exception. Toutefois, l'interprétation des résultats de Kiefer et Roberts¹²⁹⁾ sur la solvolysse du bromo-3 méthyl-3 cyclobutène 77 semble un peu aléatoire. De ce fait, nous avons décidé d'entreprendre la synthèse de dérivés cyclobuténiques où le fragment allylique, dans un cas, contient en C(2) un substituant méthyle. Une étude de la solvolysse de ces dérivés devrait établir si un cation cyclobutényle intermédiaire à stabilisation de type homoaromatique peut être envisagé dans ces conditions. Gassman et Pascone¹³⁰⁾ ont relaté quelques résultats de solvolysse qui illustrent

130) P.G. Gassman et J.M. Pascone, J.Amer.Chem.Soc., 95, 7801 (1973).

bien le pouvoir de stabilisation que peut fournir un groupe méthyle à un centre cationique. Ils montrent aussi que le degré de stabilisation apporté à ce centre cationique est fonction de la stabilité de ce dernier. C'est ainsi que le p-tosylate de méthyl-7 norbornyle-7 80 est $1,3 \times 10^8$ fois plus réactif que le p-tosylate de norbornyle-7 dans la solvolysé à 25°. D'autre part, le méthyl-7 anti-p-tosyloxy-7 norbornène 81 est encore $7,6 \times 10^3$ fois plus réactif que le système parent (schéma 32). Toutefois, la nature du groupement partant et même du solvant¹³⁵⁾ semblent avoir une influence sur le rapport de vitesse k_{CH_3}/k_H puisque cette valeur tombe à 100 pour la solvolysé à 135° du méthyl-7 anti-p-nitrobenzoyloxy-7 norbornène 82 par rapport au système parent (schéma 32).

Schéma 32



Il n'en demeure pas moins qu'un groupement méthyle apparaît comme un candidat très apte à détecter et stabiliser de

manière efficace une espèce chargée. On devrait s'attendre à observer un effet similaire d'un groupe méthyle^{114,131,132} en position C(2) du cation cyclobutényle si une charge positive est créée sur le carbone qui le porte.

-
- 131) P.v.R. Schleyer et G.W. van Dine, J.Amer.Chem.Soc., 88, 2321 (1966).
132) P.v.R. Schleyer, ibid., 89, 3901 (1967).

3.2. - Résultats

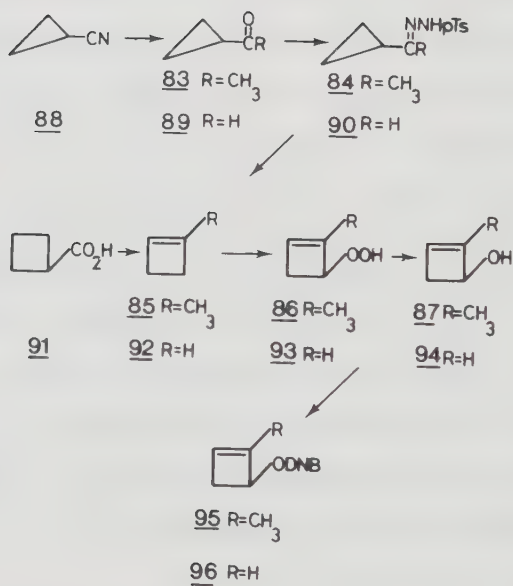
3.2.1. - Synthèses

La décomposition basique selon Bamford-Stevens¹³³⁾ de la p-tosylhydrazone 84 de la méthylcyclopropylcétone 83 par le méthylate de sodium dans le diéthylcarbitol à 180° fournit le méthyl-1 cyclobutène 85^{134,135)} avec un rendement de 40 %. La photo-oxydation avec de l'oxygène singulet de l'oléfine 85^{136,137)} (méthanol, rose-bengale, 0 à -20°) donne, après réduction des hydroperoxydes allyliques intermédiaires par NaBH₄/CH₃OH à 0°, un mélange 85/15 des alcools allyliques secondaire et tertiaire. Ce mélange peut être enrichi en alcool secondaire 87 par distillation fractionnée sous vide plutôt que séparé par chromatographie sur colonne (CC) (Florisil, n-pentane-éther). L'estérification toutefois d'un mélange ~ 95/5 des deux alcools allyliques avec du chlorure de dinitro-3,5 benzoyle dans la pyridine anhydre à 0°

-
- 133) Pour une revue, voir : J. Casanova et B. Waegell, Bull.Soc. Chim. France, 922 (1975).
- 134) L. Friedman et H. Shechter, J.Amer.Chem.Soc., 82, 1002 (1960).
- 135) J.A. Smith, H. Shechter, J. Bayless et L. Friedman, ibid., 87, 659 (1965).
- 136) C.G. Rimbault, Thèse de doctorat, Université de Genève (1976).
- 137) C.W. Jefford, A.F. Boschung et C.G. Rimbault, Tetrahedron Lett. 3387 (1974).
- 138) J.D. Bacha et J.K. Kochi, Tetrahedron, 24, 2215 (1968).
- 139) R.A. Sheldon et J.K. Kochi, Organic Reactions, 19, 279 (1972).

fournit, après plusieurs recristallisations, le dinitro-3,5 benzoate allylique secondaire 95 avec un rendement de 54 % (schéma 33; Fig. 11). La synthèse, finalement retenue, du cyclobutène 92 a été effectuée d'après une modification de la méthode de Kochi et al.^{138,139} par décarboxylation oxydante de l'acide cyclobutanecarboxylique 91 avec le tétra-acétate de plomb dans le benzène au reflux (50-70 %). La photo-oxydation de la cyclo-oléfine 92 avec de l'oxygène singulet (CCl_4 , mésotétraphénylporphine, 0 - -20°) fournit exclusivement l'hydroperoxyde allylique 93 correspondant. Celui-ci est préférablement réduit par $\text{P}(\text{Et})_3/\text{Et}_2\text{O}$ à 0° , car la réduction par $\text{NaBH}_4/\text{MeOH}$ à 0° n'a pas fourni l'alcool allylique 94 désiré, mais l'alcool crotonique par ouverture de cycle. L'estérification du cyclobutérol 94 par le chlorure de dinitro-3,5 benzoyle dans la pyridine anhydre à 0° donne le dinitro-3,5 benzoate 96 correspondant (schéma 33; fig. 11).

Schéma 33



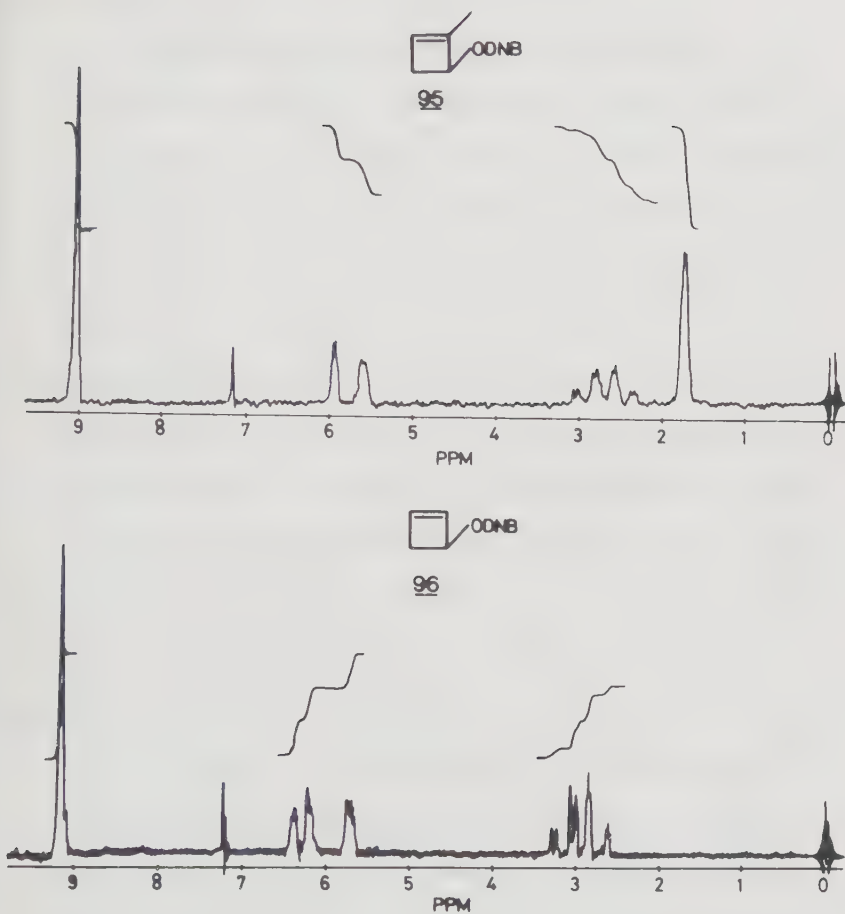


Fig. 11 - Spectres de ^1H -rmn à 60 MHz des dinitro-3,5 benzoates de méthyle-2 cyclobutényle 95 et cyclobutényle 96 dans le CDCl_3 .

3.2.2. - Solvolyse

Les deux dinitro-3,5 benzoates de cyclobutényle 95 et 96 ont été solvolysés dans de l'acétone aqueuse à 70 % v/v. Il était initialement prévu de les solvolyser dans de l'acétone aqueuse à 60 % v/v afin d'établir une comparaison directe avec les résultats cinétiques obtenus par Sliwinski¹²⁵⁾ pour l'hydrolyse des dinitro-3,5 benzoates de cyclopentényle et cyclohexényle. Il est toutefois apparu que la solubilité de nos benzoates dans ce dernier milieu est très limitée. Les constantes de vitesse titrimétriques de 1^{er} ordre (k_t ; sec^{-1}) ont été déterminées à trois températures par titration de l'acide dinitro-3,5 benzoïque libéré à l'aide d'une solution aqueuse de NaOH 0,01 N en présence de bleu de bromothymol comme indicateur. Les valeurs des constantes de vitesse sont reportées dans le tableau VI ainsi que les paramètres d'activation qui en découlent. Une comparaison directe de la réactivité des deux benzoates de cyclobutényle avec les benzoates de cyclopentényle et cyclohexényle de Sliwinski¹²⁵⁾ n'est pas possible due à une différente condition expérimentale (solvant). En outre, ce dernier auteur ne donne pas de valeurs cinétiques comparables à une même température standard pour la solvolysé des benzoates de cyclopentényle et cyclohexényle. Les résultats montrent que le système cyclopentényle est nettement plus réactif que le système cyclohexényle¹²⁵⁾. Par contre, le système cyclobutényle est encore moins réactif

que le système cyclohexényle (tableau VI). Cette observation va dans le même sens que celle faite par Kiefer et Roberts¹²⁹⁾ et la confirme donc. En revanche, elle infirme l'hypothèse de Deno¹¹⁴⁾ prédisant une stabilité plus grande pour le cation cyclobutényle que pour les cations cyclopentényle et cyclohexényle. Dans le tableau VII sont reportées, à diverses températures, les valeurs du rapport k_{CH_3}/k_H pour la solvolysé des divers benzoates considérés. Ce rapport est de 2,16 à 100° pour la solvolysé dans l'acétone aqueuse à 70 % v/v des dinitrobenzoates de cyclobutényle. Il est seulement légèrement plus grand que celui observé pour les benzoates de cyclohexényle¹²⁵⁾ (1,40 à 101,10°; 1,49 à 25°). Le même rapport pour les benzoates de cyclopentényle¹²⁵⁾ semble fournir des valeurs évoluant différemment en fonction de la température par rapport au système cyclohexényle (tableau VII).

Tableau VI - Résultats cinétiques de la solvolysé des dinitro-3,5 benzoates de cyclobutényle 95 et 96 et de composés apparentés.

Composé	Temp. (°C) (±0,05° ^O , ce travail)	k (sec ⁻¹)	ΔH [‡] (kcal/mole)	ΔS [‡] (u.e.)
 <u>95</u> a,b)	110	7,12 (±0,34) × 10 ⁻⁵	19,2	-27,8
	<u>100</u>	<u>3,44 (±0,11) × 10⁻⁵</u>		
	95	2,46 (±0,10) × 10 ⁻⁵		
 <u>96</u> a,b)	120	6,60 (±0,05) × 10 ⁻⁵	19,8	-27,7
	110	3,29 (±0,07) × 10 ⁻⁵		
	<u>100</u>	<u>1,59 × 10⁻⁵ c)</u>		
 <u>97</u> d,e)	50,22	1,18 (±0,01) × 10 ⁻³	22,6	- 2,2
 <u>98</u> d,e)	50,22	5,91 (±0,04) × 10 ⁻⁴	20,6	- 9,9
 <u>99</u> d,e)	101,10	9,32 (±0,10) × 10 ⁻⁴	24,2	- 8,1
 <u>100</u> d,e)	101,10	6,68 (±0,11) × 10 ⁻⁴	24,4	- 8,3

a) Solvolysé faite dans de l'acétone aqueuse à 70 % v/v

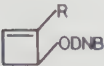
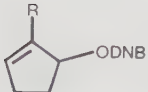
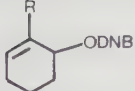
b) Concentration initiale de 95 et 96 = 0,01M

c) Valeur extrapolée à partir de températures plus élevées

d) Solvolysé faite dans de l'acétone aqueuse à 60 %

e) W. Sliwinski, Thèse de doctorat, Université de Princeton, USA (1971)

Tableau VII - Effets de la substitution par un méthyle en C(2) sur la vitesse de solvolysé de 95 et 96 et de composés apparentés.

Composés	Solvant	Temp. (°C)	k_{CH_3}/k_H
 <u>95</u> , <u>96</u>	Acétone aqueuse 70 % v/v	100	2,16 ^{a)}
 <u>97</u> , <u>98</u>	Acétone aqueuse 60 %	25 50,22	1,53 ^{b)} 2,00 ^{b)}
 <u>99</u> , <u>100</u>	Acétone aqueuse 60 %	25 101,10	1,49 ^{b)} 1,40 ^{b)}

a) ce travail

b) W. Sliwinski, Thèse de doctorat, Université de Princeton, USA (1971)

3.3. - Discussion

La stabilité nettement plus forte du cation cyclopentényle par rapport au cation cyclohexényle a été discutée par Sorensen¹²³⁾ en termes de délocalisation hyperconjugative opérant dans le cycle à cinq chaînons grâce à la présence, en dehors des carbones du système allylique, des deux groupes méthylènes restants. Cette délocalisation résulte en un système cyclique à 6 électrons, donc aromatique. Toutefois, même si cette explication n'est qu'une hypothèse théorique, il n'en demeure pas moins qu'une considération d'effets stériques expliquant la différence de vitesse observée entre systèmes cyclopentényle et cyclohexényle favoriserait largement une réactivité supérieure de ce dernier système, ce qui n'est pas observé. L'explication de la plus grande stabilité du cation cyclopentényle par rapport au cation cyclohexényle par la considération d'une plus forte interaction $1,3\pi$ dans le premier système que le second n'est pas concluante selon Sorensen¹²³⁾, puisque des résultats de calculs HMO ne donnent qu'une différence de 0,96 kcal/mole pour les deux ions. De plus, les résultats expérimentaux de Sliwinski¹²⁵⁾ montrent bien qu'une telle interaction $1,3\pi$ est pratiquement absente dans les deux systèmes en considération. Ceci ne devrait pas être le cas pour le cation cyclobutényle. Katz et Gold¹²⁶⁾, Olah et al.^{127,128)}, Kiefer et Roberts¹²⁹⁾ l'ont démontré expérimentalement, ces deux derniers auteurs présentant des

arguments peu probants en revanche, alors que Morio et Masamune¹⁴⁰⁾ l'ont montré théoriquement par des calculs de mécanique quantique. Jefford¹⁴¹⁾ a avancé l'hypothèse qu'une interaction électronique de nature hyperconjugative due au groupement méthylène $H_2C(4)$ dans le cation cyclobutényle donnerait à ce dernier un caractère anti-aromatique prononcé, ce qui défavoriserait fortement sa formation. Ce phénomène expliquerait, d'une part, la faible réactivité de solvolysé que nous avons observée pour le système cyclobutényle et, d'autre part, la conformation pliée que le cation cyclobutényle tend à adopter^{127,128)}. Kiefer et Roberts¹²⁹⁾ ont toutefois fait remarquer qu'un tel processus ferait appel, pour cette nouvelle forme délocalisée résultante du cation cyclobutényle, au moins à un certain caractère rappelant le cyclobutadiène, ce qui est défavorable.

Il reste que le résultat le plus net que nous observons pour la solvolysé des dinitro-3,5 benzoates de cyclobutényle dans l'acétone aqueuse à 70 % v/v est que la substitution par un groupement méthyle en position médiane du système allylique n'indique pas la localisation d'une fraction importante de la charge positive en cet endroit ($kCH_3/kH = 2,16, 100^\circ$, tableau VII). Par suite, l'intervention

140) K. Morio et S. Masamune, Chem.Lett., 1251 (1974).

141) C.W. Jefford, communication privée.

d'une interaction $1,3\pi$ importante pour le cation cyclobutényle engendré dans ces conditions expérimentales doit être négligeable. Cet état de faits n'est pas surprenant. Si une espèce cationique a deux possibilités de se stabiliser, soit temporairement par délocalisation profonde maximale de la charge positive, soit définitivement par capture d'un nucléophile présent dans le milieu réactionnel, la stabilisation se fera dans le cas de la solvolysé, par capture immédiate de l'anion. Les valeurs négatives très larges d'entropies d'activation $\Delta S^\ddagger$ (u.e.) (tableau VI) indiquent fortement que l'état de transition de solvolysé doit satisfaire à des degrés de liberté très restreints. Il ressort de la solvolysé de ces dinitro-3,5 benzoates de cyclobutényles dans l'acétone aqueuse à 70 % v/v que les termes $\Delta S^\ddagger$ ont des valeurs pratiquement identiques. Par conséquent, comme dans le cas de l'acétolysé des esters épimères de méthylidène-3 norbornyle-2, c'est le terme enthalpique $\Delta H^\ddagger$ qui est responsable de la différence de réactivité observée (tableau VI).

3.4. - Conclusion

La solvolysé des dinitro-3,5 benzoates de cyclobutényle 95 et 96 dans l'acétone aqueuse à 70 % v/v a permis de montrer que la réactivité des systèmes cyclobutényles est modérée et se place par rapport aux systèmes cyclopentényle et

cyclohexényle selon la suite cyclopentényle > cyclohexényle > cyclobutényle. Cet ordre de réactivité, dont une explication bien tranchée est difficile à fournir, a été démontrée pour les deux premiers termes par Sliwinski¹²⁵⁾ et l'ensemble de la suite correspond aux observations faites par Kiefer et Roberts¹²⁹⁾. Toutefois, en désaccord avec ces derniers auteurs, la solvolysé des dérivés cyclobutényles étudiés ne semble pas faire intervenir une interaction 1,3 π importante dans ces conditions expérimentales mais semble plutôt constituer une suite logique avec les résultats observés par Sliwinski¹²⁵⁾ pour les systèmes cyclopentényle et cyclohexényle. Il apparaît, de façon générale, qu'il est difficile de comparer les résultats acquis pour la détermination d'une structure d'un carbocation, par deux méthodes assez extrêmes comme la solvolysé et les milieux super-acides. Néanmoins, la théorie des orbitales moléculaires (PMO) permet selon Vogel¹⁴²⁾ de donner une rationalisation des effets des substituants méthyle-2 sur les cations allyles et l'on peut s'attendre à ce que le substituant méthyle-2 n'ait pas d'effet important sur la stabilité de ces systèmes, quels que soient l'intégrale de résonance et le recouvrement entre orbitales p des carbones C(1) et C(3).

142) P. Vogel, communication privée.

II. - P a r t i e e x p é r i m e n t a l e

1. - Généralités

a) Les spectres rmn du proton ^1H ont été enregistrés à 60 MHz, à l'aide soit d'un spectromètre Perkin-Elmer, modèle R12, soit d'un instrument Varian, modèle T-60-A et à 100,1 MHz avec un appareil Varian, modèle XL-100, utilisant le CCl_4 ou le CDCl_3 comme solvants. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par référence au tétraméthylsilane (TMS) pris comme zéro (δ). Les intensités de signaux sont reportées en unités de protons (1H, 2H, etc) et les multiplicités sont exprimées en singulets (s), pouvant être larges (l), doublets (d), triplets (t), ... multiplets (m).

b) Les spectres ir ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer, modèle 257, sous forme de films ou de solutions (CCl_4 , CHCl_3) avec des plaquettes et des cellules de NaCl respectivement. Les caractéristiques des maxima d'absorption (cm^{-1}) sont exprimées comme suit : i (intense), m (moyen), f (faible), l (large). Seules les bandes principales seront mentionnées.

c) Les spectres de masse sm ont été obtenus à l'aide de spectromètres modèle Varian SM-1 à double focalisation ainsi que modèles Atlas-Varian CH-4 et Varian EM-600, opérant à 70 eV.

d) La chromatographie en phase vapeur (CPV) a été effectuée à l'aide d'instruments Perkin-Elmer, modèle F-11, et Carlo-Erba, modèle 2101 (analytiques) et d'appareils Perkin-Elmer, modèle 990 et Carlo-Erba, modèle 2101 également (semi-préparatifs). Les appareils Perkin-Elmer, modèle F-11, et Carlo-Erba, modèle 2101, étaient équipés d'un détecteur à

ionisation de flamme (FID) et utilisaient l'azote comme gaz porteur. L'appareil Perkin-Elmer, modèle 990, était équipé, quant à lui, d'un détecteur à conductivité thermique (HWD) et utilisait l'hélium comme gaz porteur. Le type de colonnes utilisées ainsi que les caractéristiques opérationnelles seront précisées dans le courant du texte.

Les conditions opérationnelles (phases stationnaires, solvants) des chromatographies d'adsorption sur colonne (CC) et sur couches minces (CCM) seront également précisées ultérieurement dans le texte. Les plaques de CCM ont été révélées par irradiation à la lumière uv (254-350 nm), traitement à la vapeur d'iode saturée et par pulvérisation d'acide sulfurique concentré.

e) Tous les solvants d'origine technique utilisés lors d'opérations d'extraction et de chromatographie ont été distillés avant emploi. Tous les solvants et réactifs particuliers utilisés lors de synthèses ont été purifiés, si nécessaire, avant leur usage, par des méthodes décrites dans la littérature.

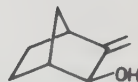
f) Les points d'ébullition (E_b.) et les points de fusion (F.) ne sont pas corrigés.

Je remercie ici Mlle C. Poncioni de son assistance à la réalisation expérimentale d'une partie de ce travail (octobre 1975 - juillet 1976).

2. - La synthèse et l'acétolyse des p-tosylates épimères de méthylidène-3 norbornyle-2

2.1 - Synthèse des substrats

2.1.1 - Méthylidène-3 exo-norbornanol-2 18



PM (124)

On irradie par de la lumière visible (2 projecteurs de tungstène 500 W, Silvania FFX) et, sous une atmosphère d'oxygène, une solution fortement agitée de 2 g (0,0186 mole) de méthyl-2 norbornène-2 et de bleu de méthylène comme sensibilisateur dans 10 ml d'acétonitrile contenue dans un réacteur cylindrique équipé d'une enveloppe à circulation d'eau à 10-12° et à son sommet d'un joint d'admission d'oxygène. On arrête l'irradiation après absorption de la quantité théorique calculée d'oxygène (mesurée par une burette à gaz). On évapore alors l'acétonitrile sous vide (rotavapeur) et le produit d'oxydation intermédiaire (hydroperoxyde allylique) est dilué dans 25 ml d'éthanol auquel on rajoute 1,2 g (0,0316 mole) de borohydrure de sodium à 0°. On laisse agiter 1 - 2 h à température ambiante puis on hydrolyse le mélange réactionnel avec 30 ml d'eau. On laisse agiter 15 mn puis on verse le mélange sur un excès d'eau. La phase aqueuse est extraite à l'éther (3 fois). La phase étherée, après séparation, est lavée soigneusement à l'eau et une sol. sat. aq. de NaCl, puis séchée sur MgSO₄. Après filtration et évaporation de l'éther sous vide (rotavapeur), on recueille 1,9 g d'une liqueur brute qui est distillée sous vide pour donner 1,5 g (0,0121 mole; 65 %) d'un liquide incolore (Eb. : 58-60°/~ 12 Torr). La CPV montre que la réaction fournit un mélange 99/1 des alcools exo/endo. On peut obtenir ainsi

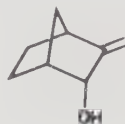
l'alcool exo 18 stéréochimiquement pur (FFAP 5 %, Chromosorb W, 1,5 m x 8 mm, 95°).

¹H-rmn : (60 MHz, CDCl₃) : 5,10-4,90 (m; 2H), 4,00-3,80 (m; 1H endo), 2,80-2,60 (m; 1H), 2,40-2,20 (m; 1H), 1,90-0,90 (m complexe; 7H)

ir : (film) max. à : 3350(l), 3080(f), 2960(l), 2925(f), 2880(l), 1670(m), 1460(f), 1335(f), 1130(l), 1070(l), 1030(l), 905(l) cm⁻¹

2.1.2 - Méthylidène-3 endo-norbornanol-2 19

Méthode a)



PM (124)

a) Préparation du triméthoxyhydrure de lithium et d'aluminium

Dans un ballon rond à 3 cols (250 ml) équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant et de deux ampoules à addition, on place 5 g (0,131 mole) d'hydrure de lithium et d'aluminium. On distille alors directement dans l'appareillage et sous azote 60 ml de THF précédemment distillé et recueilli sur LiAlH₄. Puis, après connexion de l'appareillage à un flacon laveur contenant du mercure, on ajoute lentement à la solution refroidie à 0°, une solution de 12,6 g (0,393 mole) de méthanol fraîchement distillé dans 40 ml de THF anhydre. Il se produit un dégagement d'hydrogène assez violent. L'addition terminée, on laisse encore agiter pendant quelques minutes la suspension d'hydrure.

b) Réduction de la méthylidène-3 norbornanone-2

A la suspension de 16,8 g (0,131 mole) de $\text{LiAl}(\text{OCH}_3)_3\text{H}$ ainsi préparée, on ajoute une solution de 4 g (0,0328 mole) de méthylidène-3 norbornanone-2 (fraichement distillée) dans 50 ml de THF sec et sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnel est alors agité pendant 2 h à 0°. L'excès de réactif est ensuite détruit avec précaution par adjonction d'eau et de H_2SO_4 5 %. On laisse agiter encore pendant 30 mn puis on filtre. Le mélange réactionnel est alors versé sur un excès d'eau puis extrait avec de l'éther (3 fois). La phase organique est ensuite lavée avec une sol. sat. aq. de NaHCO_3 et à l'eau, puis séchée sur MgSO_4 . Après filtration, l'éther est évaporé sous vide (rotavapeur) laissant 3,5 g d'une liqueur brute qui est distillée sous vide pour donner 2,6 g (0,021 mole; 64 %) d'une huile incolore (E_b : 79-80°/12-14 Torr). La réaction fournit un mélange 2/98 d'alcools exo/endo et il reste une petite trace de l'énone de départ. L'alcool endo 19 est obtenu stéréochimiquement pur par CPV (FFAP 5 %, Chromosorb W, 1,5 m x 8 mm, 95°)

¹H-rmn : (60 MHz, CDCl_3) : 5,00-4,80 (m; 2H), 4,50-4,20 (m; 1H ex 2,80-2,60 (m; 1H), 2,50-2,20 (m; 1H), 1,90-1,10 (m complexe; 7H)

ir : (film) max. à : 3350(l), 3075(f), 2960(l), 2925(f), 2870(l), 1675(m), 1460(f), 1320(f), 1160(l), 1080(l), 1060(m), 900(l) cm⁻¹.

Méthode b)

Dans un ballon à 2 cols (100 ml) équipé d'un agitateur magnétique, d'un réfrigérant et dont le deuxième col a été obturé par une membrane en caoutchouc, on place 1 g (0,0082 mole) de méthylidène-3 norbornanone-2 redistillée dans 50 ml d'éther

anhydre. Sous une atmosphère d'azote, à 0° et sous agitation, on additionne au travers de la membrane et goutte à goutte à l'aide d'une seringue hypodermique purgée à l'azote, un excès (~ 13 ml, ~ 1,75 g; 12,3 mmoles) d'une solution d'hydruure de di-isobutylaluminium à 20 % dans l'hexane (Dibal Schering). Après addition complète, on agite encore pendant 1,5 h à 0°, puis on ajoute 15 ml d'acétone à 0°. On verse alors sur une sol. sat. aq. de NH₄Cl (150 ml) contenant un peu d'acide acétique et de la glace. On extrait à l'éther (3 × 30 ml), on lave la phase organique avec une sol. sat. aq. de NaHCO₃ et à l'eau, puis on sèche sur MgSO₄. Après filtration et évaporation du solvant, on recueille 1 g de produit brut qui est soumis à une microdistillation sous vide (bain d'huile à 70°, 1 Torr). On obtient 600 mg (0,0048 mole; 58 %) d'une huile incolore. La réaction fournit un mélange ~ 5/95 des alcools exo/endo et il reste une trace de la cétone de départ. On obtient l'alcool endo 19 stéréochimiquement pur par CPV (mêmes conditions que plus haut). Données spectrales, voir plus haut.

2.1.3 - Hydroxyméthyl-2 norbornène-2 23



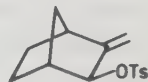
PM (124)

L'irradiation d'une solution de 2 g (0,0185 mole) de méthylidène-2 norbornane dans 10 ml d'acétonitrile-bleu de méthylène à 10-12° sous une atmosphère d'oxygène par de la lumière visible fournit, après absorption de la quantité théorique d'oxygène et réduction de l'hydroperoxyde allylique primaire, traitement du mélange réactionnel dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites sous 2.1.1, 1,2 - 1,3 g (0,010 mole; 54 %) d'une huile incolore après distillation (Eb.: 79-81°/12-14 Torr). Il se forme 5 % de norbornanone-2 dans les conditions de la réaction. On obtient l'alcool pur par CPV (mêmes conditions que plus haut).

¹H-rmn : (60 MHz, CDCl₃) : 5,90-5,70 (m; 1H), 4,25-4,15 (m; 2H),
3,00-2,80 (m; 2H), 1,80-0,90 (m complexe; 7H)

ir : (film) max. à : 3310(l), 3050(f), 2960(l), 2925(f),
2870(l), 1630(m), 1455(m), 1140(l),
1030(l), 880(l), 820(l) cm⁻¹.

2.1.4 - Méthylidène-3 *exo*-p-toluènesulfonyl-
oxy-2 norbornane 1



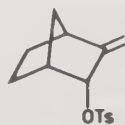
PM (278)

1,1 g (0,0089 mole) de méthylidène-3 exo-norbornanol-
18 sont dissous dans 10 ml de pyridine anhydre (refluée et
fraîchement distillée sur des pastilles de KOH) et l'on refroidit
la solution à 0°. Puis on ajoute en une portion 4,56 g
(0,024 mole) de chlorure de p-toluènesulfonyle fraîchement re-
cristallisé. On agite à la main le mélange réactionnel jusqu'à
dissolution complète du chlorure de p-tosyle tout en refroidi-
ssant régulièrement à 0°. La solution est alors conservée
sous azote à 0° pendant 24-48 h. Durant ce temps, elle vire du
jaune au brun-rouge et dépose de fines aiguilles blanches cris-
tallines de chlorhydrate de pyridine. La solution est alors
diluée prudemment avec un peu d'eau à 0° et versée ensuite sur
un excès d'eau froide (300 ml). La phase aqueuse, d'aspect
laiteux, est alors extraite à l'éther (3 fois) et la phase
organique est lavée rapidement avec des solutions froides de
HCl 10 %, d'eau et une sol. sat. aq. de NaHCO₃, puis séchée
sur MgSO₄, à 0°. Après filtration, le solvant est évaporé sous
vide (rotavapeur). On recueille 1,75 g d'une huile jaunâtre
qui cristallise graduellement, à froid, dans du n-pentane. Après
plusieurs recristallisations dans le n-pentane, on recueille,
après séchage, 1,21 g (0,00435 mole; 49 %) de méthylidène-3 exo-
p-tosyloxy-2 norbornane sous forme de fins cristaux blancs.
(F. 50,5 - 51,5°.)

¹H-rmn (60 MHz, CCl₄) : 7,90-7,10 (m AA'XX'; 4H), 5,20-4,70 (m; 2H), 4,60-4,50 (m; 1H endo), 2,80-2,40 (m; 2H + s; 3H), 1,90-1,00 (m complexe; 6H)

ir : (CCl₄) max. à : 3070(f), 2960(i), 2925(f), 2870(i), 1665(f), 1600(i), 1500(f), 1450(f), 1365(i), 1190(i), 1175(i), 910(i), 860(i), 840(i), 815(i) cm⁻¹.

2.1.5 - Méthylidène-3 endo-p-toluène-sulfonyloxy-2 norbornane 2



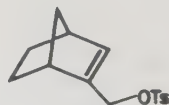
PM (278)

Dans les mêmes conditions expérimentales que pour 2.1.4, 1,1 g (0,0089 mole) de méthylidène-3 endo-norbornanol-2 19 dissous dans 10 ml de pyridine anhydre et traités à 0° par 4,56 g (0,024 mole) de chlorure de p-toluènesulfonyle recristallisé donnent, après conservation pendant 24-48 h à 0° et traitement identique du mélange réactionnel que plus haut ainsi qu'après plusieurs recristallisations dans du n-pentane et séchage, 1,76 g (0,0063 mole; 71 %) de méthylidène-3 endo-p-tol-syloxy-2 norbornane 2 sous forme de cristaux incolores. (F. : 36-37°.)

¹H-rmn (60 MHz, CCl₄) : 7,90-7,10 (m AA'XX'; 4H), 5,00-4,80 (m; 2H), 4,75-4,60 (m; 1H exo), 2,80-2,40 (m; 2H + s; 3H), 2,00-1,20 (m complexe; 6H)

ir : (CCl₄) max. à : 3070(f), 2960(i), 2925(f), 2870(i),
1670(m), 1600(i), 1498(i), 1450(m),
1360(i), 1180(i), 1165(i), 890(m),
865(m), 840(m), 815(m) cm⁻¹.

2.1.6 - p-Toluènesulfonyloxyméthyl-2
norbornène-2 3
Tentatives de préparation

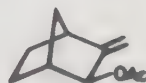


PM (278)

On dissout l'hydroxyméthyl-2 norbornène-2 23
(0,220 g; 0,0018 mole) dans de la pyridine anhydre (5 ml) et re-
froïdie de 0 à -10°. En une portion, on rajoute du chlorure de
p-toluènesulfonyle recristallisé (0,55 g; 0,002 mole) et l'on
maintient la température du mélange réactionnel de 0 à -10°,
tout en agitant par intermittence jusqu'à dissolution complète
du chlorure. Le mélange réactionnel est alors placé au réfri-
gérateur et secoué temporairement. De couleur jaune au départ,
la solution vire graduellement au brun après 8 jours à 0°,
jusqu'au rouge très foncé au bout de 3 semaines à 0°. Aucune
séparation de chlorhydrate de pyridine sous forme d'aiguilles
n'est observée. Un retraitement par un excès de chlorure de
p-toluènesulfonyle n'apporte aucune amélioration. Le mélange
réactionnel est alors versé sur un excès d'eau glacée, après
addition d'un peu d'eau froide. La phase aqueuse est extraite
à l'éther (3 fois). Les phases organiques combinées sont lavées
rapidement avec une sol. aq. froide de HCl 10 %, suivi par de
l'eau, une sol. sat. aq. de NaHCO₃ et finalement une sol. aq.
sat. de NaCl. On sèche sur MgSO₄. Après filtration, on élimine
l'éther sous vide avec un évaporateur rotatif. Il reste un
résidu brunâtre, caoutchouteux, qui coagule au contact du n-
pentane. Toutes les tentatives de cristallisation avec des
mélanges variés de n-pentane-éther ont échoué. L'élimination

du solvant redonne une masse visqueuse brune, difficilement soluble, ne consistant pas en du matériel utilisable (rmn). Des temps de réaction variables jusqu'à très courts (3 mn) avec traitement le plus rapide possible du mélange réactionnel ont donné un résultat très limité dans un cas. D'autres approches ont été essayées avec très peu de succès. Elles ont été décrites brièvement sous la rubrique synthèses de l'alinéa résultats (voir p. 12).

2.1.7 - Méthylidène-3 exo-acétyloxy-2
norbornane 24



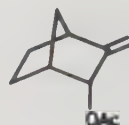
PM (166)

0,2 g (0,0016 mole) de méthylidène-3 exo-norbornanol-2 18 dissous dans 3-5 ml de pyridine anhydre sont traités à 0° par 1 ml (0,01 mole) d'anhydride acétique fraîchement distillé. La solution est conservée à 0°, sous azote, pendant 3 jours puis diluée avec un peu d'eau à 0°. On verse alors le mélange réactionnel sur un excès d'eau. La phase aqueuse est extraite à l'éther (3 fois). La phase étherée est ensuite lavée avec une sol. de HCl 10 %, une sol. sat. aq. de NaHCO₃ puis de l'eau et séchée sur MgSO₄. Après filtration, l'éther est éliminé par distillation à pression ordinaire sur un bain d'huile. Le résidu est soumis à une microdistillation sous vide (Temp. bain 100°; 12-14 Torr) pour donner 240 mg (0,00145 mole; 90 %) d'un liquide incolore à odeur pénétrante. Le produit peut être encore purifié par CPV (FFAP 5 %, Chromosorb W, 1,5 m x 8 mm, 95°).

¹H-rmn : (60 MHz, CDCl₃) : 5,50-5,30 (m; 1H exo), 5,10-4,80 (m; 2H), 2,90-2,50 (m; 2H), 2,10 (s; 3H), 1,90-1,20 (m complexe; 6H)

ir : (film) max. à : 3080(f), 2960(i), 2925(f), 2870(i),
1745(i), 1675(f), 1460(f), 1380(i),
1245(i), 1035(i), 915(i) cm⁻¹.

2.1.8 - Méthylidène-3 endo-acétyloxy-2
norbornane 25



PM (166)

Dans les mêmes conditions expérimentales que 2.1.7, 0,2 g (0,0016 mole) de méthylidène-3 endo-norbornanol-2 19 dissous dans 3-5 ml de pyridine anhydre sont traités par 1 ml (0,01 mole) d'anhydride acétique à 0°. Après conservation pendant 3 jours à 0° sous azote et traitement du mélange réactionnel, on obtient, après microdistillation sous vide (Temp. bain 100°; 12-14 Torr) 220 mg (0,00132 mole; 83 %) d'un liquide incolore à odeur caractéristique. Celui-ci peut être encore purifié par CPV (mêmes conditions que plus haut). Les deux acétates exo et endo 24 et 25 manifestent des temps de rétention identiques sur les 2 colonnes utilisées. (FFAP 5 % déjà décrite et FFAP 9 % Chr. W, analytique, 3,5 m × 2 mm, 110°).

¹H-rmn : (60 MHz, CDCl₃) : 5,10-4,90 (m; 1H endo + m; 2H), 2,80
2,60 (m; 1H), 2,50-2,30 (m; 1H), 2,00
(s; 3H), 1,80-1,00 (m complexe; 6H)

ir : (film) max. à : 3080(f), 2960(i), 2925(f), 2870(i),
1740(i), 1675(f), 1460(f), 1380(i),
1245(i), 1050(i), 905(i) cm⁻¹.

2.1.9 - Acétyloxyméthyl-2 norbornène-2 26



PM (166)

Dans les mêmes conditions expérimentales que 2.1.7, on traite 0,2 g (0,0016 mole) d'hydroxyméthyl-2 norbornène-2 23 dissous dans 3-5 ml de pyridine sèche par 1 ml (0,01 mole) d'anhydride acétique à 0°. Après conservation pendant 3 jours à 0° sous azote et traitement du mélange réactionnel, on recueille, après microdistillation sous vide (Temp. bain 100°; 12-14 Torr) 230 mg (0,00139 mole; 87 %) d'un liquide incolore à odeur forte. L'acétate 26 est encore purifiable par CPV (mêmes conditions que plus haut).

¹H-rmn : (60 MHz, CDCl₃) : 6,00-5,80 (m; 1H), 4,70-4,50 (m; 2H), 3,00-2,80 (m; 2H), 2,10 (s; 3H), 1,90-0,90 (m complexe; 6H).

ir : (film) max. à : 3040 (f), 2960 (i), 2925 (f), 2870 (m), 2850 (f), 1745 (i), 1635 (f), 1460 (m), 1380 (i), 1240 (i), 1050 (i), 820 (m) cm⁻¹.

2.2 - Etudes cinétiques

2.2.1 - Réactifs et solvants

a) Acide acétique

L'acide acétique (Merck, p.a., 100 %) a été refluxé et distillé en présence d'anhydride acétique (10 % v/v) à l'aide d'une colonne de fractionnement selon Hempel de 60 cm avec manchon sous vide, argenté à l'intérieur et à garnissage d'anneaux

de Raschig. Le sommet de la colonne est équipé d'une tête de distillation à taux de reflux variable. On recueille la fraction bouillant à 116,5 - 117,5° que l'on conserve sous azote après y avoir additionné de l'anhydride acétique (1 % v/v).

b) Anhydride acétique

L'anhydride acétique (Merck, p.a.) a été distillé au travers d'une colonne de fractionnement de 40 cm de même type que plus haut et possédant le même équipement. On collecte la fraction bouillant à 136,5 - 137,5° que l'on conserve sous azote.

c) Acétate de sodium

L'acétate de sodium (Fluka, puriss.) a été séché dans un creuset sur une flamme vive puis conservé dans un dessiccateur.

d) Acide acétique pour la détermination des vitesses de réaction

On a préparé des solutions d'acétate de sodium (0,02M) dans l'acide acétique anhydre à 1 % v/v d'anhydride acétique. Le titre de celles-ci a été déterminé par dosage volumétrique avec une solution standard d'acide perchlorique dans l'acide acétique (0,01N) utilisant le bleu de bromophénol comme indicateur.

e) Acide perchlorique dans l'acide acétique

On prépare une solution 0,01N d'acide perchlorique dans l'acide acétique en plaçant 2,5 ml d'anhydride acétique dans un ballon jaugé de 500 ml refroidi à 0° et en y rajoutant 0,5 ml d'acide perchlorique à 70-72 % (Fluka, puriss.). La solution est ajustée à la marque avec de l'acide acétique anhydre contenant 1 % v/v d'anhydride acétique et le titre est déterminé par dosage avec des quantités connues de phtalate

acide de potassium en solution dans l'acide acétique, en présence de bleu de bromophénol comme indicateur.

2.2.2 - Mesure des vitesses de réaction

Les vitesses de solvolysé des p-tosylates 1 et 2 ont été mesurées par voie titrimétrique dans l'acide acétique anhydre selon une méthode standard.

Dans une expérience type, une quantité précise d'un échantillon de p-tosylate 1 et 2 (0,139 g) est placée dans un ballon jaugé de 50 ml auquel est additionnée une solution standard d'acide acétique-acétate de sodium. On ajuste à la marque après dissolution complète du p-tosylate. La solution est ainsi 0,01M en p-tosylate et 0,02M en acétate de sodium. Elle est ensuite transférée rapidement dans une burette graduée de 50 ml et divisée en 9 portions (5,5 ml) qui sont placées dans 9 tubes à essai (Pyrex; soigneusement lavés et séchés à l'étuve). Après avoir été refroidis simultanément dans un bain de glace sèche/acétone à -78° , ceux-ci sont alors scellés, un à un, sous azote et en utilisant un chalumeau. Puis on place les tubes dans un bain thermostatisé à la température désirée ($\pm 0,05^{\circ}$; max.: $\pm 0,1^{\circ}$) et on laisse atteindre l'équilibre thermique (10-15 mn). Après des intervalles de temps appropriés, on enlève un tube du bain et la réaction est stoppée en le plongeant dans le bain de glace sèche/acétone à -78° . Le temps d'enlèvement du premier tube est pris comme "temps zéro". On l'amène à température ambiante (3-5 mn) après l'avoir descellé, et 5 ml de solution sont ensuite transférés à l'aide d'une pipette à volume constant dans un erlenmeyer pour analyse. Tous les autres tubes sont traités de façon identique. La quantité d'acide p-toluènesulfonique libérée est déterminée par titration indirecte, l'acétate de sodium non consommé étant dosé, sous agitation magnétique, par la solution d'acide

perchlorique 0,01N dans l'acide acétique anhydre délivrée à l'aide d'une microburette de 10 ml. L'indicateur utilisé était le bleu de bromophénol sous forme d'une solution saturée dans l'acide acétique (0,1 %). Les oscillations de température du bain thermostatisé utilisé ne dépassaient pas 0,05 - 0,1° durant une expérience. Celles-ci ont été faites à 3 températures pour chaque p-tosylate 1 et 2 et dupliées. Les études d'effet sur la vitesse de solvolysé par addition de sel dans le milieu réactionnel ont été conduites de façon identique pour chaque tosylate à une température et utilisant des concentrations croissantes de LiClO_4 dans l'ordre 0,02, 0,03 et 0,04M. Les thermomètres ont été calibrés au Bureau fédéral des poids et mesures (3084 Wabern-Berne).

Les constantes de vitesse apparentes de premier ordre ont été déterminées graphiquement, dans un premier temps, par mesure de la pente des droites obtenues en portant la valeur du $\log (V_t - V_{\infty} / V_0 - V_{\infty})$ par rapport au temps t (sec) et où V_t est la valeur du titre au temps t , V_{∞} , la valeur du titre à l'infini (c'est-à-dire après 10 durées de demi-vie), et V_0 , la valeur du titre au "temps zéro". Toutes les solvolyses ont été suivies entre 2 et 3 durées de demi-vie (75 - 87,5 %) et les titres à l'infini étaient généralement reproductibles dans un intervalle de 2 - 3 %. Les valeurs des constantes de vitesse apparentes de premier ordre et les paramètres d'activation qui en découlent (par mesure de la pente des droites du $\log k = f(1/T)$), $\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$, ont aussi été obtenus à l'aide d'un programme d'ordinateur à moindres carrés. (Langage Fortran, ordinateur CDC 3800.)

2.2.3 - Etude de la distribution des produits

On dissout séparément une quantité précise (~ 50 mg) de p-tosylate concerné 1 et 2 dans 5 ml d'acide acétique anhydre (1 % v/v d'anhydride acétique) contenant de l'acétate de sodium (0,04M). La solution ainsi préparée est $\sim 0,03M$ en p-tosylate. Chaque solution est placée dans des tubes en Pyrex qui sont scellés sous atmosphère d'azote après avoir été refroidis dans un bain de glace sèche/acétone à -78° . Puis ceux-ci sont immergés dans un bain thermostatisé (70°) et laissés au moins pour 10 durées de demi-vie (0,65 h; calculé sur la base de la constante de vitesse k établie pour le p-tosylate le moins réactif 2). Les tubes sont ensuite refroidis et ouverts. Le contenu est alors versé sur un large excès d'eau et le mélange extrait soigneusement à l'éther (5 fois). Chaque phase organique est lavée avec soin avec une sol. sat. aq. de $NaHCO_3$ et de l'eau. Elle est ensuite séchée sur $MgSO_4$. Après filtration, le solvant de chaque solution est éliminé par distillation prudente sur un bain d'huile. Chaque résidu est alors repris dans un peu d'éther sec (3 ml) puis ajouté à un excès de $LiAlH_4$ (10 mg) dans de l'éther anhydre (2 ml). On laisse agiter à température ambiante pendant 4 h, après quoi, l'excès d'hydrure est détruit à 0° par l'addition, goutte à goutte, d'un peu d'eau. Le mélange résultant est filtré, le filtrat séché sur $MgSO_4$ et la solution, après filtration, concentrée par distillation du solvant à pression ordinaire. Chaque résidu est analysé par CPV (FFAP 9 %, Chr. W, $3,5m \times 2$ mm, 110°) et la concentration absolue de chaque alcool (après détermination du rapport de facteurs de réponse respectif) établie par adjonction, en début d'opérations, d'un standard interne, le pentaméthylbenzène. Les résultats obtenus sont réunis dans le Tableau III.

2.2.4 - Equilibration des alcools 18, 19 et de l'énone correspondante 20

La méthode expérimentale utilisée est celle de Wilcox et al.³⁰). On dissout séparément chaque alcool 18 et 19 et la cétone correspondante 20 (0,1 g de chaque) dans 10 ml d'isopropanol anhydre (reflué et distillé sur CaH_2) contenu dans des tubes en Pyrex. On y rajoute 0,6 g d'isopropylate d'aluminium frais et 0,1 ml d'acétone anhydre (excepté pour la cétone). Après avoir été purgés à l'azote, les tubes sont recouverts d'une membrane en caoutchouc, plongés et chauffés dans un bain d'huile à 80°. A intervalles réguliers, on prélève à l'aide d'une seringue hypodermique un volume donné (2 ml) auquel on rajoute quelques gouttes de HCl 10 %. On verse ensuite sur de l'eau et on extrait soigneusement à l'éther (4 fois). La phase organique est lavée avec une sol. sat. aq. de NaHCO_3 , de l'eau et une sol. sat. aq. de NaCl. Elle est séchée sur MgSO_4 , filtrée et concentrée. On répète ces opérations pour chaque portion prélevée. Les résidus sont analysés par CPV (FFAP 9 %, Chr. W, 3,5 m x 2 mm, 110°). Lorsque l'équilibre est atteint, les alcools 18, 19 et la cétone 20 livrent un mélange de 18 / 19 égal à 57,5/42,5 ($\pm 2,5$).

2.2.5 - Etude de la stabilité des acétates 24, 25 et 26 sous les conditions d'acétolyse

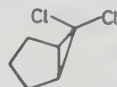
On prépare dans 3 tubes à essai en Pyrex trois solutions d'acide acétique contenant 1 % v/v d'anhydride acétique et de l'acétate de sodium (0,04M). A chacune d'entre elles, on ajoute un acétate donné (24, 25, 26) de façon que la solution soit ~0,02M en acétate (20 mg/5 ml). Les tubes sont ensuite scellés sous azote puis plongés dans un bain d'huile thermosta-

tisé à 70°. Après avoir chauffé les tubes pour la période de 10-100 durées de demi-vie correspondant à la vitesse du p-tosylate le plus lent 2, on les retire du bain. Les tubes sont refroidis et ouverts. Chaque contenu est alors versé sur un excès d'eau froide. On extrait alors très soigneusement à l'éther les diverses phases aqueuses (3 fois). Chaque phase étherée combinée est lavée avec une sol. sat. aq. de NaHCO_3 , de l'eau et séchée sur MgSO_4 . Après filtration, l'éther est éliminé par distillation à pression ordinaire. Chaque résidu est repris dans 5-10 ml d'éther sec auquel on rajoute un excès d'hydruure de lithium et d'aluminium (~ 20 mg). On laisse agiter à température ambiante pour une nuit, puis chaque mélange réactionnel est hydrolysé à 0° par l'addition d'une petite quantité d'eau. On filtre et la solution est séchée sur MgSO_4 . Après filtration, les solutions sont concentrées et soumises à l'analyse du CPV (FFAP 5 %, Chr. W, 95°, FFAP 9 %, Chr. W, 110°). A part quelques impuretés mineures et parfois la présence d'un peu d'acétate de départ, 24, 25 et 26 fournissent chacun l'alcool correspondant 18, 19 et 23.

3. - Dihalogéno-6,6 bicyclo[3,1,0]hexanes et dérivés :
Synthèse et étude cinétique du réarrangement
cyclopropyle-allyle

3.1. - Synthèse des dihalogéno-6,6 bicyclo[3,1,0]hexanes

3.1.1. - Dichloro-6,6 bicyclo[3,1,0]hexane 63



PM (151)

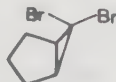
Dans un ballon à 2 cols de 100 ml équipé d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à addition, on place 3 g (44 mmole) de cyclopentène (Fluka, puriss), 160 mg (0,44 mmole) de bromure de N-Cétyl-N,N,N-triéthylammonium (CTABr; Merck p.a.) et 11 ml (135 mmole) de chloroforme (Merck p.a.). Sous agitation magnétique, on ajoute par l'ampoule d'addition 25 ml d'une solution aqueuse de NaOH 50 % (15-30 mn). Le mélange réactionnel qui tourne au brun est alors chauffé à 50° et laissé à cette température pour une nuit (bain d'huile). Celui-ci est ensuite refroidi et versé sur un excès d'eau froide acidifiée avec du HCl conc. On extrait soigneusement au chlorure de méthylène (3 fois). La phase organique est lavée avec une sol. aq. sat. de NaHCO₃, de l'eau et une sol. aq. sat. de NaCl. Elle est ensuite séchée sur MgSO₄. Après filtration, le solvant est évaporé sous vide (rotavapeur) laissant une liqueur qui est chromatographiée sur une courte colonne (Florisil 100-200 Mesh; n-pentane). Après élimination sous vide du solvant d'élution, on recueille 5,3 g (35 mmole; 80 %) de dichloro-6,6 bicyclo[3,1,0]hexane sous forme d'un liquide incolore.

¹H-rmn : (60 MHz; CCl₄) : 2,40-1,20 (m complexe, 8H)

ir : (film) max. à 3040(f), 2940(i), 2860(i), 1455(m),
1040(m), 810(l) cm⁻¹.

sm : m/e 150, 152, 154 (M^+ , $M^+ + 2$, $M^+ + 4$; $\underline{M}^+$: $C_6H_8Cl_2$; 2 Cl^- ;
9:6:1) 115, 117 ($M^+ - 1 Cl^-$)

3.1.2 - Dibromo-6,6 bicyclo[3,1,0]hexane 64



PM (240)

Dans un même appareillage, on traite une solution de 3 g (44 mmoles) de cyclopentène, 160 mg (0,44 mmole) de CTABr et 11,1 g (44 mmoles) de bromoforme (Fluka; purum) par 25 ml d'une solution aqueuse de NaOH 50 % (KOH 60 %). Sous agitation magnétique, on chauffe à 40° le mélange réactionnel qui devient très vite brun-noir pendant une nuit (bain d'huile). Après traitement identique à celui décrit plus haut, on recueille, après chromatographie sur une courte colonne (Florisil 100-200 Mesh; n-pentane) un liquide qui reste jaunâtre. Celui-ci peut être distillé très prudemment sous vide pour donner 5,8 g (24 mmoles; 55 %) de dibromo-6,6 bicyclo[3,1,0]hexane sous forme d'un liquide pratiquement incolore.

1H -rmn: (60 MHz, CCl_4) : 2,40-1,20 (m complexe, 8H)

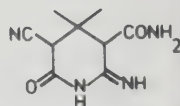
ir : (film) max. à 3040(f), 2940(i), 2870(i), 1455(i),
1040(m) cm^{-1} .

sm : m/e 238, 240, 242 (M^+ , $M^+ + 2$, $M^+ + 4$; $\underline{M}^+$: $C_6H_8Br_2$; 2 Br^- ;
1:2:1)

3.2 - Synthèse des dihalo-6,6 diméthyl-3,3 bicyclo[3,1,0]hexanes 65 et 66

Comme nous l'avons déjà mentionné, nous avons adopté le plan de synthèse du diméthyl-4,4 cyclopentène partiellement décrit par Kwart et Ford jr.⁷⁴⁾. Celui-ci a dû être passablement modifié et mis au point toutefois. Seules sont décrites les voies réactionnelles couronnées de succès et finalement adoptées comme étapes intermédiaires dans le schéma de préparation de l'oléfine et des produits d'addition carbénique consécutifs.

3.2.1 - Carbamyl-5 cyano-3 imino-6 diméthyl-4,4 pipéridone-2 67



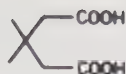
PM (208)

On dissout, dans un ballon de 2 l. 125 g (1,49 mole) de cyano-acétamide (Fluka, purum) dans 1 l. d'eau, puis on rajoute un excès d'acétone (Merck, p.a.; 62,5 g; 1,08 mole). A cette solution et sous agitation magnétique, on additionne, goutte à goutte, à l'aide d'une ampoule d'addition, 25 ml de pipéridine (Fluka, pract. refluxée et fraîchement distillée sur des pastilles de KOH). On laisse agiter à température ambiante pendant 72 h. Après quelques heures, un solide blanc commence à précipiter de la solution jaunâtre. Le temps de réaction écoulé, le solide est filtré sous vide, lavé à l'eau froide et séché à température ambiante. On recueille ainsi 107 g (0,515 mole; 69 %, basé sur l'acétone (0,745 mole)) de pipéridone-2(F. : 234-236°.)

La cétobase est pratiquement insoluble dans les solvants organiques usuels.

sm : m/e : 208 (M⁺: C₉H₁₂O₂N₄), 193; 165; 150; 124.

3.2.2 - Acide diméthyl-3,3 glutarique 68

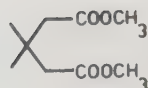


PM (160)

On place dans un ballon de 1 l. équipé d'un réfrigérant à reflux surmonté d'une ampoule à addition 45 g (0,22 mole) de carbamyl-5 cyano-3 imino-6 diméthyl-4,4 pipéridone-2 et de l'acide sulfurique conc. (Merck, p.a. 95-97 %, excès 10-20 molaires). On chauffe alors à l'aide d'un bain d'huile et sous agitation magnétique à 180° jusqu'à dissolution complète du produit. On additionne alors à la solution noire résultante de l'eau (100 ml) goutte à goutte et avec précaution. La solution est chauffée à 180° pour la nuit. Après adjonction d'un peu d'eau, la solution est saturée avec du sulfate d'ammonium et refroidie. Elle est ensuite extraite à l'éther (5 fois). La phase étherée est lavée rapidement avec un peu d'eau, suivie par une sol. sat. aq. de NaCl et séchée sur MgSO₄. Après filtration, l'éther est évaporé sous vide (rotavapeur). On recueille 27,5 g (0,172 mole; 78 %) d'un solide blanc cristallin pur. (F.: 101-102°.)

¹H-rmn : (60 MHz, CDCl₃) : 9,30 (sign. large; 2H), 2,50 (s élargi; 4H), 1,20 (s; 6H)

3.2.3 - Diméthyl-3,3 glutarate de diméthyle



PM (188)

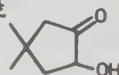
Une solution de 27,5 g (0,172 mole) d'acide diméthyl-3,3 glutarique, de 33 g (1,03 mole) de méthanol (Merck, p.a.), 150 ml de CCl_4 (Merck, p.a.) et 1,2 ml d'acide sulfurique conc. est chauffée au reflux sur un bain d'huile pour 18 h et sous agitation magnétique dans un ballon de 500 ml équipé d'un réfrigérant à reflux. Il se forme petit à petit deux phases, la moins importante en volume étant l'eau de réaction (surnageante). Le mélange réactionnel est refroidi, la phase organique séparée est lavée avec une sol. sat. aq. de NaHCO_3 et de l'eau, puis séchée sur MgSO_4 . Après filtration de l'agent desséchant, le CCl_4 et le méthanol en excès sont éliminés par distillation à pression normale et le résidu distillé sous vide. On obtient ainsi 28 g (0,149 mole; 87 %) d'un liquide incolore (Eb.: $97-98^\circ/11-12$ Torr), homogène en CPV.

$^1\text{H-NMR}$: (60 MHz, CCl_4) : 3,60 (s; 6H), 2,35 (s; 4H), 1,05 (s; 6H).

ir : (film) max. à 2960(l), 2870(m), 1745(l,l), 1450(l), 1380(m), 1165(m) cm^{-1}

3.2.4 - Hydroxy-2 diméthyl-4,4 cyclopentanone 71

Méthode a)



PM (128)

On utilise un réacteur de 1,5 l. à cinq cols équipé d'un réfrigérant à glace sèche-acétone, d'un thermomètre à basse température, d'une ampoule à addition, d'un agitateur mécanique et d'une entrée d'azote. On y condense, après avoir séché l'appareillage à l'étuve, l'avoir purgé à l'azote et plongé

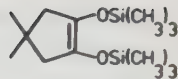
dans un bain de glace sèche-acétone à -78° , 500 ml d'ammoniac auquel on rajoute 500 ml d'éther anhydre (reflué et distillé sur LiAlH_4). Puis on ajoute, sous agitation vigoureuse et sous azote, 18 g (0,783 at.-g.) de sodium coupé en petits morceaux (surface fraîchement mise à nu par trempage rapide dans de l'éthanol et séchage) sur une période de 10 mn. On additionne ensuite à la solution bleu-foncé, goutte à goutte et pendant 0,5 h, 32 g (0,170 mole) de diméthyl- 3,3 glutarate de méthyle dissous dans 150 ml d'éther anhydre. Le mélange réactionnel est alors agité encore pendant 2 h à -35° puis on laisse évaporer graduellement l'ammoniac durant la nuit. A la suspension jaune résultante, on additionne une solution de méthanol dans l'éther (50/50 v/v) pour détruire tout l'excès de sodium encore présent. Le mélange est alors acidifié avec de l'HCl 3N. A ce point, le léger courant d'azote est interrompu. La phase organique est séparée, la phase aqueuse extraite soigneusement à l'éther (3 fois). Les phases organiques combinées sont lavées avec une sol. sat. aq. de NaHCO_3 puis à l'eau. Elles sont séchées sur MgSO_4 . Après filtration, l'éther est distillé à pression normale et le résidu distillé rapidement et prudemment sous vide. On obtient ainsi 10,5 g (0,082 mole; 48 %) d'un liquide incolore (Eb.: $52-54^{\circ}/1,0$ Torr).

^1H -rnmn : (60 MHz, CCl_4) : 4,15 (d de d, partie M de ABM; 1H), 3,35 (sign. large; 1H, OH), 2,35-1,35 (m, partie AB de ABM; 2H), 2,15 (sign. large; 2H), 1,15 (d; 6H)

ir : (film) max. à : 3440(l,l), 2960(l), 2935(f), 2880(l), 1755(l,l), 1470(l), 1380(l), 1110(l) cm^{-1}

Méthode b)

Diméthyl-4,4 bis-triméthylsiloxy-
1,2 cyclopentène 70



PM (272)

Dans un réacteur de 1 l. équipé d'un vibromélangeur, d'un réfrigérant à reflux et d'une entrée d'azote, on place 57,5 g (2,50 at.-g.) de sodium propre coupé en petits morceaux. Celui-ci est recouvert avec 400 ml de toluène anhydre (Merck, p.a., reflué et distillé sur Na) et pulvérisé par le vibromélangeur, le mélange réactionnel étant porté à un léger reflux par une calotte chauffante amovible à volonté. Un malaxage vigoureux produit de fines particules de sodium en suspension. L'agitation est alors arrêtée et le mélange refroidi rapidement à température ambiante utilisant un bain de glace. On additionne alors à la solution 270 g (314 ml; 2,50 mole) de triméthylchlorosilane (Fluka; puriss), puis, par portions, une solution de 102 g (0,543 mole) de diméthyl-3,3 glutarate de méthyle dans 150 ml de toluène anhydre, tout en chauffant prudemment jusqu'à ce que la réaction démarre, ce qui est montré par l'apparition d'une coloration bleu-violet. L'addition et le chauffage sont contrôlés avec attention de façon à maintenir un léger reflux. L'addition terminée, on laisse agiter encore pendant 1 h, puis on chauffe sous fort reflux pendant 1 h supplémentaire. Le mélange réactionnel est alors refroidi graduellement pendant la nuit puis filtré sur Celite. Le résidu est lavé au toluène et le filtrat évaporé sous pression réduite après adjonction d'un peu de CCl_4 . Le liquide restant est distillé sous vide pour donner 125 g (0,460 mole; 85 %) d'une huile incolore. (Eb.: 105-106°/12-13 Torr).

$^1\text{H-rmn}$: (60 MHz, CCl_4) : 2,05 (s; 4H), 1,10 (s; 6H), 0,15 (s; 18H)

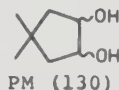
ir : (CCl_4) : max. à : 2965(i), 2920(f), 2860(i), 1710(i), 1330(i), 1260(i), 1100(i), 920(i), 865(i), 850(i) cm^{-1}

Hydroxy-2 diméthyl-4,4 cyclopentanone 71

Une solution de diméthyl-4,4 bis-triméthylsiloxy-1,2 cyclopentène (125 g; 0,460 mole) dans 150 ml de tétrahydrofuranne (THF) et 26 g de HCl 1N est agitée à 60° pendant 1,5 h. On refroidit alors à température ambiante et la solution est traitée avec 16,5 g de carbonate de calcium en poudre et agitée pour 1 h. Le mélange est alors filtré sur Celite, le résidu est lavé au chloroforme. Le filtrat est séché en laissant agiter une nuit sur MgSO₄. Après filtration, on évapore sous vide (rota-vapeur). L'huile restante est distillée sous pression réduite pour fournir 56 g (0,4375 mole; 95 %) d'acyloïne (Eb.: 45-46°/0,5 Torr). Rendement global des deux étapes : 80 %.

Données spectrales : voir plus haut.

3.2.5 - Dihydroxy-1,2 diméthyl-4,4 cyclopentane 72



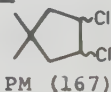
A une suspension de 2,00 g (0,05 mole; 2,5 equiv.) de LiAlH₄ dans 100 ml d'éther anhydre (reflué et distillé de LiAlH₄) contenue dans un ballon de 250 ml équipé d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à addition, on ajoute lentement une solution de 10,1 g (0,079 mole) de gem-diméthylglutaroïne dans 50 ml d'éther sec. L'addition provoque une réaction assez forte pour porter l'éther au reflux. Puis, sous agitation magnétique, on porte le mélange réactionnel au reflux sous une atmosphère d'azote pour 14 h. Après refroidissement, on ajoute petit à petit un peu d'eau ou du sulfate de sodium humide, par petites portions, au mélange fortement agité. Celui-ci est alors filtré, le filtrat séché sur MgSO₄. Après filtration,

le solvant est évaporé sous vide (rotavapeur) laissant 8,5 g (0,0653 mole; 83 %) d'un mélange de cis- et trans-dihydroxy-1,2 diméthyl-4,4 cyclopentanes en proportions sensiblement égales (CPV) qui se prend partiellement en une masse blanche déliquescente. Il a été parfois nécessaire de soumettre le solide obtenu avant la première filtration à une extraction en continu avec du THF au moyen d'un soxhlet pendant 24-48 h. Les extraits (éther et THF) sont alors rassemblés et séchés avant concentration.

$^1\text{H-rmn}$: (60 MHz, CCl_4) : 4,40 (sign. large; 2 H, OH), 4,20-3,80 (m; 2H), 2,0-1,20 (m; 4H), 1,20-0,90 (2d; 6H)

ir : (film) max. à : 3380 (l,i), 2960 (i), 2925 (f), 2870 (i), 1640 (f), H_2O cristallisation), 1460 (l), 1375 (i), 1100 (i) cm⁻¹

3.2.6 - Dichloro-1,2 diméthyl-4,4 cyclopentane 73



A une solution d'un mélange d'isomères cis-trans du dihydroxy-1,2 diméthyl-4,4 cyclopentane (6,5 g; 0,05 mole) dans 150 ml de CCl_4 anhydre, on ajoute, sous agitation mécanique, 27,5 g (0,105 mole) de triphénylphosphine dissoute dans 100 ml de CCl_4 sec. L'addition terminée, le mélange réactionnel est chauffé sous léger reflux et laissé ainsi sous agitation pendant 16 h. Après 3 h, un solide blanc commence à précipiter de la solution. Le temps de réaction écoulé, le mélange réactionnel est refroidi, filtré sous vide, le précipité lavé avec du CCl_4 . L'excès de CCl_4 et de chloroforme formé en cours de réaction est éliminé par distillation à pression ordinaire à travers une colonne Vigreux. Le résidu est repris dans du n-pentane (filtré si nécessaire) et chromatographié sur de

l'alumine neutre act. I. Après élimination du pentane au vide (rotavapeur), on recueille 5,3 g d'un mélange d'isomères cis- et trans- du dichloro-1,2 diméthyl-4,4 cyclopentane sous forme d'une huile à odeur pénétrante légèrement jaunâtre. Par distillation, on obtient 4,5 g (0,027 mole; 54 %) d'un liquide incolore. (Eb.: 40-42°/1,0 Torr.)

¹H-rmn: (60 MHz, CCl₄) : 4,25 (m; 2H), 2,50-1,40 (m complexe; 4H), 1,30-0,80 (2d; 6H)

ir : (film) max. à : 2960(l), 2930(m), 2880(f), 1470(l), 1375(i), 800(l), 650(f) cm⁻¹

3.2.7 - Diméthyl-4,4 cyclopentène 74



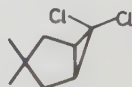
PM (96)

On ajoute, sous azote, 3,2 g (0,139 at.-g.) de sodium fraîchement coupé et finement divisé à 200 ml d'ammoniaque condensé dans un ballon à deux cols, surmonté d'un réfrigérant à glace sèche-acétone, et refroidi par un bain de glace à -78°. A la solution bleue intense, on ajoute, sous agitation magnétique et au travers d'une membrane en caoutchouc imperméable recouvrant le deuxième col, à l'aide d'une seringue hypodermique, 5,1 g (0,031 mole) de dichloro-1,2 diméthyl-4,4 cyclopentane dissous dans 50 ml d'éther anhydre. Au mélange réactionnel qui devient pâteux, on rajoute 100 ml d'éther sec et la solution bleue est agitée de -50 à -35° pendant 4-6 h. On laisse alors évaporer l'ammoniaque et l'excès de sodium est détruit prudemment par addition lente d'une solution de méthanol-éther 50/50 v/v. On rajoute alors de l'eau et la phase organique est séparée. La phase aqueuse est extraite avec de l'éther (2 fois). Les phases organiques combinées sont lavées à l'eau puis séchées

sur MgSO_4 . Après filtration, la solution est soumise à une distillation prudente au travers d'une colonne Vigreux et à pression ordinaire pour éliminer l'éther. Le résidu est préférentiellement distillé sous vide de la trompe à eau (11-12 Torr) directement dans une trappe à spirale plongée dans un bain de glace sèche-acétone à -78° . On évite ainsi un processus de polymérisation qui peut être assez important lors de la distillation à pression ordinaire. (Eb.: $78-80^\circ$.) On recueille 2,0 g (0,021 mole; 67 %) de produit sous forme d'un liquide incolore à odeur caractéristique pouvant être contaminé par un peu d'éther.

$^1\text{H-rmn}$: (60 MHz, CCl_4) : 5,55 (s élargi; 2H), 2,15 (s élargi; 4H), 1,10 (s; 6H)

3.2.8 - Dichloro-6,6 diméthyl-3,3 bicyclo-
[3,1,0]hexane 65



PM (179)

A une solution de diméthyl-4,4 cyclopentène (600 mg; 6,25 mmoles), de bromure de N-cétyl-N,N,N-triéthylammonium (23 mg; 0,0625 mmole) dans 10 ml de CHCl_3 , on ajoute, sous agitation, 3,6 ml d'une sol. aq. de NaOH 50 % (45 mmoles) à l'aide d'une seringue. On agite alors rapidement le mélange réactionnel tout en chauffant à 50° pour 14 h. Ensuite on refroidit la solution qui est versée sur un excès d'eau froide, acidifiée avec HCl conc. et extraite avec CH_2Cl_2 (3 fois). Les solutions organiques combinées sont lavées soigneusement avec une sol. aq. sat. de NaHCO_3 , de l'eau, et séchées sur MgSO_4 . Après filtration, le solvant est éliminé prudemment au rotavapeur sous vide. On recueille une huile jaunâtre qui est chromatographiée rapidement sur une colonne (Florisil, n-pentane). L'évaporation du solvant laisse 800 mg (4,47 mmoles; 71 %) de produit sous forme d'une huile incolore.

$^1\text{H-rmn}$: (60 MHz, CCl_4) : 2,20 (m; 2H), 1,60 (m complexe; 4H),
1,00 (df; 6H)

sm : m/e : 178, 180, 182 (M^+ , $\text{M}^+ + 2$, $\text{M}^+ + 4$; M⁺: $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2$; 2 Cl^- ;
9:6:1), 163, 165, 167 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 143, 145
($\text{M}^+ - 1 \text{Cl}^-$)

3.2.9 - Dibromo-6,6 diméthyl-3,3 bi-
cyclo[3,1,0]hexane 66



PM (268)

Un mélange réactionnel consistant en 250 mg
(2,6 mmoles) de diméthyl-4,4 cyclopentène, 9,4 mg (0,026 mmole)
de bromure de N-cétyl-N,N,N-triéthylammonium, 3 ml d'une sol.
aq. de KOH 60 % et 657 mg (2,6 mmoles) de CHBr_3 est agité pen-
dant 16 h à 40°. Après traitement identique à celui indiqué
plus haut du mélange réactionnel, on recueille après chromato-
graphie sur une colonne courte (Florisil, n-pentane) du résidu,
350 mg (1,3 mmole; 50 %) d'une huile très légèrement jaunâtre.

$^1\text{H-rmn}$: (60 MHz, CCl_4) : 2,30 (m; 2H), 1,80-1,20 (m complexe;
4H), 1,00 (df; 6H)

sm : m/e : 266, 268, 270 (M^+ , $\text{M}^+ + 2$, $\text{M}^+ + 4$; M⁺: $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_2$; 2 Br^- ;
1:2:1)

3.3 - Etudes cinétiques

3.3.1 - Purification des solvants

- a) C_6H_6 : Le benzène (Merck, p.a.) est reflué pendant 4 h sur du P_2O_5 et fractionné prudemment au travers d'une colonne Vigreux de 40 cm. La fraction bouillant à $79-80^{\circ}$ est recueillie et conservée à l'obscurité, sous azote, sur du fil de sodium.
- b) $CHCl_3$: Le chloroforme (Merck, p.a.) est séché pendant 12 h sur $CaCl_2$, filtré puis reflué sur P_2O_5 et fractionné sous azote. La fraction bouillant à $60-61^{\circ}$ est recueillie et éluee au travers d'une colonne d'alumine act. I. Le solvant est conservé à l'obscurité sous azote.
- c) CH_3CN : L'acétonitrile (Merck, Zur Synthese) est reflué sur P_2O_5 jusqu'à persistance de l'aspect incolore du solvant et l'on distille. Le distillat est reflué et distillé sur K_2CO_3 et la nouvelle fraction distillée est fractionnée sous azote. (Eb.: $79-80^{\circ}$.) Le solvant est conservé sous azote à l'obscurité.

3.3.2 - Mesures cinétiques

3.3.2.1 - Obtention et traitement des données

Les vitesses de réaction d'ouverture cyclopropyle-allyle des composés 63, 64, 65 et 66 sont suivies à 3-4 températures par 1H -rmn dans le solvant désiré en mesurant la courbe

intégrale pour la croissance du signal d'absorption du proton soit allylique, soit vinylique du produit d'ouverture et en la comparant à la courbe intégrale du signal d'absorption du proton d'un standard interne adéquat (chloroforme, benzaldéhyde) présent en quantités équimolaires. Les concentrations initiales en produits cyclopropaniques étaient de 10-15 % p/p. On peut évaluer ainsi les variations de concentrations à tout moment durant la réaction par la détermination du rapport H_{po}/H_s où H_{po} et H_s représentent respectivement les hauteurs des intégrales des pics d'absorption du produit d'ouverture et du standard.

Chaque courbe intégrale H_{po} et H_s est mesurée 6-10 fois pour un temps donné et la moyenne utilisée pour évaluer le rapport H_{po}/H_s défini plus haut. De façon générale, 8-10 mesures de H_{po}/H_s ont été effectuées au cours du temps pour une réaction. Des graphiques du $\log H_{pd}/H_s$ en fonction du temps pour les ouvertures cyclopropyle-allyle de 63, 64, 65 et 66 dans les solvants utilisés sont linéaires. H_{pd} signifie la concentration restante du produit de départ, obtenue par différence. Les pentes des droites de régression sont égales à $-k/2,303$ et utilisées pour calculer les constantes de vitesse de premier ordre (sec^{-1}). Toutes les mesures de $^1\text{H-rmn}$ ont été effectuées à 60 MHz à l'aide de spectromètres rmn Perkin-Elmer, modèle R-12 et Varian, modèle T-60 A. De manière générale, les plus grands écarts observés entre les hauteurs de certaines courbes intégrales étaient de 10 % et toutes les réactions d'ouverture ont été suivies jusqu'à 2-3 durées de demi-vie ($\tau_{1/2}$) (75-87,5 %). Tous les coefficients de corrélation étaient de l'ordre de 0,990 à 0,999.

L'évaluation des constantes de vitesse à plusieurs températures permet de déterminer les paramètres d'activation $\Delta H^\ddagger$ et $\Delta S^\ddagger$ pour chaque réaction. Les pentes des droites de régression du $\log k/T$ en fonction de $1/T$ sont égales à $-\Delta H^\ddagger/2,303R$ et ont permis la détermination des enthalpies d'activation $\Delta H^\ddagger$ (Kcal/mole). Les entropies d'activation $\Delta S^\ddagger$ (u.e.) ont été obtenues à l'aide de la relation :

$$\Delta S^\ddagger = 2,303R \log(k/T) + (\Delta H^\ddagger/T) - 2,303R \log \kappa/h$$

dérivée de l'équation d'Eyring :

$$\log k/T = -\Delta H^\ddagger/2,303RT + \log \kappa/h + \Delta S^\ddagger/2,303R$$

où R, κ , h sont des constantes universelles.

Les valeurs de $\Delta S^\ddagger$ pour chaque réaction ont été calculées pour chaque couple de points k/T et 1/T et les moyennes établies dans chaque cas. Les extrapolations des valeurs des constantes de vitesse à 100° ont été faites pour des raisons de comparaison graphiquement et par calcul. Seules les valeurs obtenues par calcul ont été retenues. Les écarts entre valeurs graphiques et calculées ne dépassaient pas 5 %.

3.3.2.2 - Technique de mesure

De manière générale, on prépare des solutions de base (3 ml) de 10-15 % p/p du dérivé dihalocyclopropanique désiré dans un solvant donné en présence du standard interne en quantités équimolaires (chloroforme, benzaldéhyde). On place alors 0,4 ml de cette solution dans un tube rmn propre et l'on y fait barboter brièvement de l'azote. Le tube est alors refroidi dans un bain de glace sèche-acétone (-78°) puis scellé sous azote sur une flamme vive. On laisse revenir à température ambiante avant de l'immerger dans un bain d'huile à la température constante (écart $\pm 0,5^\circ$) désirée. Après un intervalle de temps approprié, le tube est enlevé du bain et plongé rapidement dans le bain de glace sèche-acétone à -78°. On laisse revenir alors l'échantillon à température ambiante puis l'on fait l'analyse par $^1\text{H-rmn}$ selon la méthode décrite sous 3.3.2.1. La mesure terminée, le tube est replongé dans le bain d'huile pour une période donnée. Il a été tenu compte d'un temps variable (0-15 sec) d'équilibration de température lors de chaque immersion. Le temps d'arrêt de la réaction par refroidissement brutal à -78° n'a pas été respecté.

3.3.2.3. - Etude des produits d'ouverture

Les produits d'ouverture correspondant à 63, 64, 65 et 66 ont été obtenus et identifiés par $^1\text{H-rmn}$ et CPV en laissant, par exemple, une solution du composé donné dans l'acétonitrile qui a servi à l'étude cinétique de la réaction pour au moins 10 $\tau_{1/2}$ à la température considérée. Le tube est alors refroidi, ouvert et son contenu évaporé sous vide au rotavapeur, le résidu analysé.

dichloro-2,3 cyclohexène, produit d'ouverture de 63

$^1\text{H-rmn}$: (60 MHz, CCl_4) : 5,95 (m; 1H), 4,50 (m; 1H),
2,20 (m; 4H), 1,85 (m; 2H).

dibromo-2,3 cyclohexène, produit d'ouverture de 64

$^1\text{H-rmn}$: (60 MHz, CCl_4) : 6,10 (m; 1H), 4,70 (m; 1H),
2,20 (m; 4H), 1,90 (m; 2H).

diméthyl-5,5 dichloro-2,3 cyclohexène, produit d'ouverture de 65

$^1\text{H-rmn}$: (60 MHz, CCl_4) : 5,90 (m; 1H), 4,50 (m; 1H),
2,05 (dl; 4H), 1,10 (s; 3H),
1,00 (s; 3H).

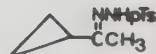
diméthyl-5,5 dibromo-2,3 cyclohexène, produit d'ouverture de 66

$^1\text{H-rmn}$: (60 MHz, CCl_4) : 6,15 (m; 1H), 4,70 (m; 1H),
2,20 (df; 2H), 2,00 (m; 2H),
1,10 (s; 3H), 1,00 (s; 3H).

4. - La synthèse et la solvolysé des benzoates de
cyclobutène-2 yle et méthyl-2 cyclobutène-2 yle

4.1 - Synthèse du dinitro-(3,5) benzoyloxy-
1 méthyl-2 cyclobutène-2

4.1.1 - p-Toluènesulfonylhydrazone de la
cyclopropylméthylcétone 84



PM (252)

On dissout 18,6 g (0,1 mole) de p-toluènesulfonyl-
hydrazine dans 100 ml d'un mélange méthanol-eau 60/40 v/v à 60°. Après dissolution complète, on ajoute, sous agitation et goutte à goutte, 8,4 g (0,1 mole) de cyclopropylméthylcétone (Fluka, purum) à la solution limpide se trouvant à 60°. On laisse encore agiter pendant 30 mn à cette température, puis l'on refroidit la solution dans le réfrigérateur. Il se dépose assez rapidement un précipité volumineux. Après avoir laissé reposer une nuit, on filtre et on recueille le solide qui est recristallisé dans un mélange méthanol-eau 60/40 v/v. Après filtration et séchage, on obtient 21 g (0,083 mole; 83 %) d'hydrazone sous forme de fines aiguilles blanches (F. : 123-125°).

¹H-rmn : (60 MHz, CCl₄) : 8,0-7,15 (m, AA' XX'; 4H), 2,45 (s; 3H), 2,20 (s; 3H), 1,85 (m; 1H), 1,20-0,60 (m compl.; 4H).

4.1.2 - Méthyl-1 cyclobutène 85



PM (68)

On ajoute 20,2 g (0,08 mole) d'hydrazone à 400 ml de bis-(éthoxyéthyl-2)-éther anhydre (reflué et distillé sous vide sur LiAlH₄) se trouvant dans un ballon à 3 cols équipé d'une entrée d'azote, d'un agitateur magnétique incorporé à un bain

d'huile et surmonté d'une colonne Vigreux de 25 cm reliée à un ballon récepteur immergé dans un bain de glace sèche-acétone à -78° . Ce dernier ballon est relié à son tour à deux trappes de sécurité montées en série et refroidies à -78° et débouchant sur un flacon laveur contenant du mercure. On ajoute au ballon de réaction en une portion 4,80 g (0,088 mole; 1,1 équiv.) de méthylate de sodium (fraîchement synthétisé). En chauffant le mélange réactionnel sous agitation, il se produit un important dégagement d'azote et un solide blanc commence à se déposer de la solution. Après avoir chauffé à $160-180^{\circ}$ pour 20 mn, le dégagement de gaz cesse. On purge alors rapidement l'appareillage avec de l'azote pour emporter tous les produits volatils. Le contenu du ballon récepteur et éventuellement des trappes est recueilli et distillé prudemment au travers d'une colonne Vigreux courte et à pression ordinaire. On obtient ainsi 2,15 g (0,032 mole; 40 %) d'un liquide incolore volatil à odeur forte (Eb.: $35-38^{\circ}$).

$^1\text{H-rmn}$: (60 MHz, CCl_4) : 5,65 (sign. élargi; 1H), 2,35 (sign. élargi; 4H), 1,65 (d, $^4\text{J} = 2 \text{ Hz}$; 3H).

4.1.3 - Hydroxy-1 méthyl-2 cyclobutène-2 87
(+ hydroxy-1 méthyl-1 cyclobutène-2)



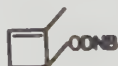
PM(84)

On dissout 2,0 g (0,03 mole) de méthyl-1 cyclobutène dans 10-15 ml de méthanol que contient un réacteur cylindrique entouré d'un manteau permettant une circulation d'un liquide réfrigérant et équipé à son sommet d'une entrée d'oxygène. Après adjonction d'un peu de rose bengale comme sensibilisateur, on irradie sous atmosphère d'oxygène et agitation (-15° à -20°) le mélange réactionnel par de la lumière visible. Après absorption de la quantité théorique d'oxygène (1 éq.mol.) mesurée par lecture sur une burette de gaz, on transvase le mélange

réactionnel dans un ballon contenant 10 ml de méthanol et l'on refroidit à 0°. On ajoute alors 1,2 g (0,03 mole) de NaBH₄ par portions et on laisse agiter la solution à 0° pendant 1-2 h. Après hydrolyse avec un peu d'eau froide, on verse sur un excès d'eau froide que l'on extrait avec de l'éther (3 fois). Les phases étherées sont lavées soigneusement à l'eau et séchées sur MgSO₄. Après filtration et évaporation du solvant, le résidu qui consiste en un mélange 85/15 de l'alcool secondaire désiré et de l'alcool tertiaire isomère est soumis à une distillation fractionnée sous vide (40°, colonne Vigreux 25 cm, 1 Torr). Il est néanmoins difficile de séparer de façon satisfaisante les deux alcools dont les dernières fractions sont fortement enrichies en alcool secondaire. Globalement, on obtient 2,5 g (0,0298 mole; Σ de 2 expériences; 50 %) d'alcools allyliques. Les deux alcools sont très difficilement séparés par CC, de même qu'au niveau des hydroperoxydes (Florisil 100-200 Mesh; n-hexane-éther).

¹H-rmn : (60 MHz, CCl₄, alcool sec. pur) : 5,75 (m; 1H),
4,40 (m; 1H), 2,80-1,90 (m, AB, ²J = 12 Hz; 2H),
2,20 (sign. large; 1H, OH), 1,65 (sign. élargi; 3

4.1.4 - Dinitro-(3,5)benzoyloxy-1 méthyl-
2 cyclobutène-2 95



PM (278)

A une solution agitée d'un mélange ~ 95/5 de 1,5 g (0,018 mole) d'hydroxy-1 méthyl-2 et hydroxy-1 méthyl-1 cyclobutène-2 dans 30 ml de pyridine anhydre (refluée et distillée sur KOH) on ajoute par petites portions 4,5 g (0,0195 mole) de chlorure de dinitro-(3,5)benzoyle. On laisse agiter à 0° et sous azote pendant 4 h. Le mélange réactionnel vire graduellement du jaune au brun-rouge. Il est alors hydrolysé avec un

peu d'eau froide puis versé sur un excès d'eau froide pour éliminer la pyridine. On extrait avec de l'éther (3 fois). Les phases éthérées combinées sont lavées soigneusement par plusieurs portions d'eau froide, puis séchées sur MgSO_4 . Après filtration et évaporation du solvant, le résidu est repris dans un mélange de n-hexane-éther 80/20 et la solution mise au froid (-30°). Il se dépose un solide cristallin blanc qui est recristallisé dans le n-hexane-éther jusqu'à obtention d'un point de fusion constant. On obtient ainsi après séchage 2,7 g (0,0098 mole; 54 %) d'ester sec. pur ($F.$: $106-107^\circ$). Homogène par CCM (silicagel; n-pentane-éther 60/40.)

^1H -rmn : (60 MHz, CDCl_3) : 9,15-9,05 (m; 3H), 5,95 (m; 1H), 5,60 (m; 1H), 3,10-2,30 (m, AB, $^2J = 12 \text{ Hz}$; 2H), 1,75 (sign. élargi; 3H).

4.2 - Synthèse du dinitro-(3,5)benzoyloxy-1 cyclobutène-2

4.2.1 - Synthèse du cyclobutène

Ce composé représente la substance clé du schéma de synthèse adopté, comme d'ailleurs son homologue méthyl-1 cyclobutène puisque nous avons essayé trois chemins réactionnels différents dans le but de l'obtenir en quantité et avec un degré de pureté acceptables. Seul le chemin définitivement adopté sera décrit avec détails dans les lignes qui suivent.

4.2.1.1 - A partir de la p-toluènesulfonyl-hydrazone du cyclopropanecarboxaldéhyde

Il s'agit de la voie d'approche similaire à celle utilisée pour la synthèse du méthyl-1 cyclobutène. Le cyclo-

propanecarboxaldéhyde a été préparé par réduction avec $\text{LiAlH}_4/\text{Et}_2\text{O}$ du cyclopropanecarbonitrile selon la méthode de Smith et Rogier¹⁴³⁾. Il a aussi été préparé à partir du chlorure d'acide cyclopropanecarboxylique en deux étapes via le cyclopropanecarboxypipéridine et sa réduction consécutive avec $\text{LiAlH}_4/\text{Et}_2\text{O}$, (20 % global) selon le procédé des mêmes auteurs. Les principales caractéristiques physiques et spectroscopiques de l'aldéhyde sont les suivantes :

Eb. : 97-99°.

$^1\text{H-rmn}$: (60 MHz, CCl_4) : 9,0 (d, $^3\text{J} = 5 \text{ Hz}$; 1H), 2,0-1,5 (m compl.; 1H), 1,2-0,8 (m; 4H).

ir : (film) max. à : 3010 (m), 2820 (m), 2740 (m), 1700 (i,i), 1360 (m), 1190 (i), 920 (i) cm^{-1} .

L'hydrazone a été synthétisée selon le procédé décrit plus haut pour le dérivé analogue méthylé et obtenue sous forme d'un solide blanc plutôt amorphe (50-60 %, après recristallisation dans le méthanol, F. : 98-100°).

$^1\text{H-rmn}$: (60 MHz, CCl_4) : 7,90-7,10 (m, AA' XX'; 4H), 2,40 (s; 3H), 1,50 (m; 1H), 1,10-0,50 (m; 4H).

La synthèse du cyclobutène a été effectuée selon la méthode de Smith, Shechter, Bayless et Friedman^{134, 135)}. La technique opératoire est identique à celle utilisée et décrite plus haut pour la préparation du méthyl-1 cyclobutène. Nous avons toutefois obtenu le cyclobutène en quantités modestes ainsi qu'avec un degré de pureté et de reproductibilité médiocres. Cette méthode ne consiste donc pas, sur le plan préparatif, en une voie d'accès intéressante au cyclobutène.

143) L.I. Smith et E.R. Rogier, J.Amer.Chem.Soc., 73, 4047 (1951)

4.2.1.2 - A partir du cyclo-octatétrène

Selon la méthode de Cope et al.¹⁴⁴⁾, le cyclobutène a été synthétisé en trois étapes à partir de cyclo-octatétrène (fraichement distillé) avec un rendement global de 25 %. La reproductibilité de la réaction ainsi que la pureté de l'oléfine obtenues sont très satisfaisantes. Par contre, cette séquence réactionnelle présente le désavantage d'être coûteuse et relativement longue en manipulations.

4.2.1.3 - A partir de l'acide cyclobutanecarboxylique

La formation du cyclobutène selon le procédé partiellement modifié de Kochi et al.^{138,139)} à partir de l'acide cyclobutanecarboxylique (produit commercial) représente la voie d'accès la plus simple et la plus efficace.

Cyclobutène 92



PM (54)

On prépare dans un ballon à 2 cols un mélange réactionnel consistant en 80 ml de benzène redistillé, de 10 ml d'acide acétique glacial, de 4 g (0,04 mole) d'acide cyclobutane carboxylique (Fluka; pract). On y rajoute 19,2 g (0,0435 mole) de $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ suivi de 4 g de $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Le ballon de réaction est surmonté d'un réfrigérant vertical (à boules ou de Dimroth) relié à un ballon récepteur plongeant dans un bain de glace sèche-acétone à -78° et débouchant sur une trappe de sécurité refroidie elle aussi à -78° . Dans le réfrigérant circule du méthanol maintenu de -20 à 0° à l'aide d'un cryostat. On dégaze ensuite la solution avec de l'azote

144) A.C. Cope, A.C. Haven Jr., F.L. Ramp et E.R. Trumbull, J.Amer.Chem.Soc., 74, 4867 (1952).

passant par le deuxième col du ballon de réaction puis on chauffe le mélange réactionnel vert foncé, sous agitation, au reflux du benzène pendant 16 h. On recueille alors dans le ballon récepteur 1,1-1,5 g (0,02-0,028 mole; 50-70 %) de cyclobutène légèrement contaminé par du benzène sous forme d'un liquide incolore à odeur forte, extrêmement volatil.

$^1\text{H-rmn}$: (60 MHz, CCl_4) : 5,95 (s élargi; 2H), 2,45 (s élargi; 4H)

4.2.2 - Hydroperoxy-1 cyclobutène-2 93



PM (86)

On dissout 1,2 g (0,022 mole) de cyclobutène dans 15 ml de CCl_4 auxquels on rajoute une pointe de spatule de meso-tétraphénylporphine comme sensibilisateur. Cette solution est transférée dans le même réacteur cylindrique que celui décrit plus haut, puis irradiée de -15 à -20° sous atmosphère d'oxygène et agitation par de la lumière visible. Après absorption de la quantité théorique d'oxygène (1 éq. mol.), la solution est transvasée dans un ballon et un aliquot prélevé pour une analyse par $^1\text{H-rmn}$. Celle-ci montre qu'il s'est formé le produit désiré.

$^1\text{H-rmn}$: (60 MHz, CCl_4) : 9,30-8,70 (sign. large; 1H, OOH),
6,40-5,90 (m; 2H)
4,95 (m; 1H), 3,0-2,30 (m; 2H)

4.2.3 - Hydroxy-1 cyclobutène-2 94



PM (70)

On prend une aliquote de la solution précédente que l'on évapore au rotavapeur sous vide. L'hydroperoxyde restant (ATTENTION; DANGER D'EXPLOSION) contenu dans un ballon monocol est refroidi à 0°, puis recouvert prudemment avec de l'éther anhydre (10-30 ml). On y rajoute seulement alors, avec précaution, un barreau aimanté d'agitation. On additionne ensuite à la solution froide agitée 1 éq. mol. de triphénylphosphine par petites portions. La solution limpide se trouble rapidement par déposition graduelle d'oxyde de triphénylphosphine. On laisse agiter 1 h à 0°, puis on concentre le mélange réactionnel. On y rajoute du n-pentane et le mélange est rapidement chromatographié sur une courte colonne (Florisil 100-200 Mesh, n-pentane). La solution claire ainsi obtenue est concentrée très prudemment au rotavapeur (bain de glace-H₂O, ~ 50 Torr) et fournit une liqueur verdâtre dont le spectre de ¹H-rmn est en accord avec la structure attendue. (Rendement moyen : 50 %.)

¹H-rmn: (60 MHz, CCl₄) : 6,30-6,0 (m complexe; 2H), 4,70 (m; 1H), 3,10 (s élargi; 1H), 3,00-2,10 (m AB, ²J = 14 Hz; 2H).

La réduction de l'hydroperoxyde allylique par NaBH₄/CH₃OH à 0° pour 1-2 h a fourni, invariablement, après microdistillation sous vide prudente du résidu, obtenu après traitement habituel (temp. bain 30-40°, 0,05 Torr) une huile incolore dont le spectre de ¹H-rmn montre qu'il s'agit d'alcool crotonique, résultant d'une ouverture de cycle et obtenu par réduction, en cours de réaction, du crotonaldéhyde formé transitoirement.

¹H-rmn: (100 MHz, CDCl₃) : 5,75 (m; 2H), 4,10 (m; 2H), 1,95 (s élargi; 1H, OH), 1,75 (m; 3H).

4.2.4 - Dinitro-(3,5)benzoyloxy-1 cyclobutène-2 96



PM (264)

A une solution de 325 mg ($4,65 \times 10^{-3}$ mole) du cyclobuténol dans 25 ml de pyridine anhydre (refluée et distillée sur KOH), on additionne sous agitation et à 0° , 1,07 g ($4,65 \times 10^{-3}$ mole) de chlorure de dinitro-(3,5)benzoyle par petites portions. On laisse agiter à 0° pendant 2 h puis on met le mélange réactionnel à -25° pour une nuit. Celui-ci, de jaunâtre après l'addition, devient brun-rouge. On dilue à froid avec un peu d'eau puis on verse sur un excès d'eau froide. On extrait à l'éther (3 fois). Les phases étherées combinées sont lavées soigneusement à l'eau froide, puis séchées sur MgSO_4 . Après filtration et évaporation du solvant, le résidu est repris dans un mélange de n-pentane-éther 70/30 et la solution conservée sous azote à -25° . Il se dépose un solide jaunâtre amorphe qui est recristallisé dans du n-pentane-éther. La purification finale est assurée par CC (Florisil, n-pentane-éther). On obtient ainsi, après séchage, 800 mg ($3,03 \times 10^{-3}$ mole; 65 %) d'ester secondaire (F_r : $104-106^{\circ}$). Homogène par CCM (silicagel; n-pentane-éther 60/40).

$^1\text{H-NMR}$: (60 MHz, CDCl_3) : 9,15-9,05 ($\underline{m}$; 3H), 6,40 ($\underline{m}$; 1H), 6,20 ($\underline{m}$; 1H), 5,70 ($\underline{m}$; 1H), 3,30-2,60 ($\underline{m}$ AB, $^2J = 14$ Hz; 2H).

4.3 - Solvolyses

4.3.1 - Solvants

- L'acétone (Merck, p.a.) mise sur du CaCl_2 est refluée et distillée à l'aide de la même colonne de fractionnement que celle utilisée pour la distillation de l'acide

acétique (voir ch. 2). On recueille la fraction bouillant à 55-56° que l'on conserve sous azote, à l'abri de la lumière.

- L'eau (deminéralisée) a été redistillée avant emploi.

- L'acétone aqueuse à 70 % v/v a été préparée en mélangeant, à température ambiante, 7 volumes d'acétone et 3 volumes d'eau à l'aide de ballons jaugés.

4.3.2 - Mesure des vitesses de réactions

La technique utilisée est la méthode par ampoules scellées qui est la même que celle décrite précédemment (voir ch. 2). Le réactif de titration de l'acide dinitro-(3,5)benzoïque libéré en cours de réaction était une solution aqueuse de NaOH 0,01N préparée par dilution d'une solution aqueuse pré-existante de NaOH 0,1N (Titrisol, Merck). L'indicateur était du bleu de bromothymol en solution à 0,5 % dans de l'alcool/H₂O 50/50 v/v. Les constantes de vitesse apparentes de premier ordre (sec⁻¹) ont été calculées par mesure de la pente des droites de régression ($-k/2,303$) obtenues, pour chaque température, en portant le $\log V_{\infty} - V_t / V_{\infty} - V_0$ en fonction du temps et où V_{∞} , V_t et V_0 ont la même signification que celle décrite au ch. 2. Les paramètres d'activation $\Delta H^\ddagger$ et $\Delta S^\ddagger$ ont été obtenus respectivement par mesure de la pente de la droite de régression du $\log k/T$ en fonction de $1/T$ d'où l'on tire $\Delta H^\ddagger$ (kcal/mole) et par manipulation de l'équation d'Eyring on peut évaluer $\Delta S^\ddagger$ (u.e.) aux températures utilisées et en tirer une valeur moyenne (voir chap.3). Les écarts entre le titre expérimental et le titre théorique à l'infini étaient de l'ordre de 5 %.

5. - SUMMARY

Acetolysis of the epimeric pair of 3-methylene-exo and endo-2-norbornyl tosylates has given rise to the three following major results:

- a) the titrimetric rate constant (k_t) ratio $k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}}$ of acetolysis is low (3.9 at 25°) when compared to other 2-norbornyl solvolyses exo/endo rate ratios (10^2 - 10^6);
- b) the acetolysis of the exo epimer exhibits a slight "special" salt effect after addition of LiClO_4 to the solvolysis medium ($k_{\text{ext}}^0/k_t = 1.4$ at 35.2°) whereas acetolysis of the endo epimer shows only a "normal" salt effect;
- c) acetolysis of both epimers yields an identical mixture of normal allylic solvolysis products (exo + endo ~ 88%) and rearrangement products (~ 12%).

Exo solvolysis products predominate, exo/endo product ratios being 25-45. Both product studies and kinetic studies are in good agreement with the fact that a common intermediate, the classical allylic 3-methylene-2-norbornyl cation, is involved in the acetolysis of both exo and endo epimers. Torsional effects provide the best explanation to account for the acetolysis rate difference $k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}}$ of 3.9 at 25°. The salt effects show that the acetolysis scheme for both epimers is

not identical and suggest that solvent attack takes place on a solvent-separated ion pair or, at least, a dissociated ion in the case of the acetolysis of the exo epimer. This ion pair is submitted to external ion pair return to the exo ester. The same solvent attack must take place as soon as the solvent-separated ion pair stage has been reached in the case of the endo epimer. These two proposals are in accord with the structural and stereochemical outcome of the acetolysis of the 3-methylene-2-norbornyl isomeric tosylates.

The characteristic of major exo attack on the 3-methylene-2-norbornyl cation is therefore neither the exclusive hallmark of a "non classical" 2-norbornyl cation nor that of an equilibrating "classical" 2-norbornyl cation. This feature reinforces arguments based on steric, torsional, and non equivalent orbital extension effects that have been invoked to rationalize the predominant formation of exo products during solvolysis of 2-norbornyl esters. A major part of these last solvolysis experiments shows a good correlation between exo/endo rate ratios and exo/endo product ratios. This is not however the case for the acetolysis of the 3-methylene-2-norbornyl system or the very similar, 3-spirocyclopropyl-2-norbornyl system. It has been shown then, that an exact knowledge of the ground-state energies of the epimeric 3-methylene-2-norbornyl tosylates seems to be a major and determining factor in order to provide an acceptable exo/endo rate ratio and exo/endo product ratio correlation.

Kinetic studies of the thermal cyclopropyl-allyl rearrangement of some 6,6-dichloro-, 6,6-dibromo-, 3,3-dimethyl-6,6-dichloro- and 3,3-dimethyl-6,6-dibromobicyclo[3,1,0]hexanes in dipolar aprotic solvents have shown that the rates of rearrangement are sensitive to the polarity of the medium. In all cases the dibromo derivatives react faster than the dichloro derivatives. Introduction of a geminal dimethyl group in the C(3) position of these systems results only in a very slight lowering of the rates of rearrangement of both chlorinated and brominated compounds. There exists a good correlation of the values of the logarithms of the rate constants found for rearrangement of the 6,6-dichloro- and 6,6-dibromobicyclo[3,1,0]hexanes with Kosower's Z -parameter of solvent polarity for benzene, chloroform, and acetonitrile. The rather moderate slopes of these plots suggest that formation of a tight ion pair is involved in the transition state for ring opening and are in agreement therefore with the concerted nature of this type of reaction. All these results are in better accord with the formulation of an ionic, dissociation/recombination process for thermal cyclopropyl-allyl rearrangement of these systems rather than a sigma-tropic, non-ionic type halogen transfer mechanism. If this last hypothesis were correct, it would have been possible to demonstrate that rate differences for rearrangement versus solvent polarity and halogen type would be negligible, especially, as far as the halogen is concerned, in the case of

the 3,3-dimethyl-6,6-dihalobicyclo[3,1,0]hexanes.

It is generally held that in acyclic cations the positive charge is distributed on the termini of the allylic system. Certain theoretical calculations, as well as spectroscopic observations (uv, nmr) of solutions of allylic cations in super-acid media however tend to show that the positive charge may be localized to some extent on the middle part of the allylic system. This situation would appear to predominate in the cases of alicyclic structures consisting of a 6 to 4 carbon atom framework because of the constraint imposed by the molecular geometry on the allylic part. It has been shown however, that solvolyses of certain cyclopentenyl and cyclohexenyl derivatives must involve the well-known allylic cations in the "classical" electronic structure. It has proved possible to show that solvolysis in 70% v/v aqueous acetone of 2-methyl-cyclobutenyl and cyclobutenyl 3,5-dinitrobenzoates does not seem to indicate in this case the intermediacy of an allylic cation where an $1,3\pi$ orbital interaction is operating. This result, therefore, does not favour the localization of an important fraction of the positive charge in the middle part of the allylic system in the cyclobutenyl cations. Nevertheless, this result shows that the magnitude of the k_{CH_3}/k_H ratio decreases in the direction cyclobutenyl > cyclopentenyl > cyclohexenyl. This is in accord with the distances joining the termini of the allylic systems in these

cations. It appears also that the structure of the cyclobutenyl is different under solvolytic and super-acid medium conditions. This seems to be the case, in general, for a majority of acyclic and alicyclic allylic cations. This is an important example showing that conclusions that may be applicable to solutions of cations in super-acid medium are not necessarily valid in more nucleophilic media.

